

DIE TRANS- UND INTERKRISTALLINE
SPANNUNGSRISSKORROSION
AUSTENITISCHER CHROM-NICKEL-STÄHLE
IN MgCl_2 -LÖSUNGEN

von
K. J. Kessler
aus Nürnberg

Erlangen 1981

1981 № 454

**DIE TRANS- UND INTERKRISTALLINE
SPANNUNGSRISSKORROSION
AUSTENITISCHER CHROM-NICKEL-STÄHLE
IN MgCl_2 -LÖSUNGEN**

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
K. J. Kessler
aus Nürnberg

Erlangen 1981



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	24.06.1981
Tag der Promotion:	20.10.1981
Dekan	Prof. Dr. U. Zwicker
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dr. B. Ilschner

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Spannungsrißkorrosion (SCC) des austenitischen Chrom-Nickel-Stahls X5 CrNi 18 9 wurde in heißen $MgCl_2$ -Lösungen untersucht und der ablaufende Schadensvorgang im Hinblick auf das bekannte slip-step-dissolution Modell überprüft. Parallele SCC-Prüfung mit zeitlich konstanter Last und zeitlich konstanter Verformungsgeschwindigkeit zeigt, daß die Aussagekraft der beiden Prüfverfahren hinsichtlich der Potentialbereiche für transkristalline Spannungsrißkorrosion (TGSCC) als gleichwertig anzusehen ist.

Die Untersuchungen mit konstanter Last ergaben, daß neben einem unteren Grenzpotential für TGSCC auch eine untere Grenzspannung existiert, unterhalb der Spannungsrißkorrosion ausbleibt.

Bei Versuchen mit konstanter Dehngeschwindigkeit tritt unterhalb des Grenzpotentials, jedoch erst bei Verformung weit oberhalb der Streckgrenze, auch interkristalline Spannungsrißkorrosion (IGSCC) auf.

Die Beobachtungen zur Rißentstehung und Rißausbreitung zeigen, daß es sich bei der Rißentstehung um lokale Korrosionsprozesse handelt. Zum einen führt Lochkorrosion an elastisch gespannten Proben zu Rißkeimen, zum anderen setzt bei plastischer Verformung bevorzugt Korrosion entlang Gleitlinien ein. Dieser Korrosionsvorgang ist anstelle von slip-step-dissolution präziser als Mikrolochfraß auf Gleitstufen zu bezeichnen, da der beobachtete Lochfraß und die Gleitlinienkorrosion von der Erscheinungsform her gleich geartet sind.

Die trans- und interkristalline Rißausbreitung erscheint im Falle typischer SCC makroskopisch verformungslos und ohne erkennbare Anzeichen von Korrosion. Nach den vorliegenden Untersuchungen wird deshalb angenommen, daß die bisherigen Vorstellungen zum Mechanismus der SCC zu erweitern sind. Im einzelnen bedeutet dies, daß duktiler und korrosiver Rißfortschritt - ähnlich dem slip-step-dissolution Modell - nötig sind, der makroskopisch verformungslose Anriß aber durch wasserstoffinduziertes sprödes Reißen im Bereich hoher Spannungen hinter der Rißspitze entsteht. Mit dieser erweiterten Vorstellung kann sowohl trans- als auch interkristalline Spannungsrißkorrosion beschrieben werden.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546222_0041

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Wesentliche Einflußgrößen der Bruchvorgänge in aggressiven Medien	2
2.1 Chemische Einflüsse	2
2.2 Metallphysikalische Einflüsse	3
2.2.1 Sensibilisierung, KG-Ausscheidungen und KG-Segregation	4
2.2.2 Verformung und Verformungsstrukturen	5
2.2.3 Korngröße	6
2.3 Elektrochemische Einflüsse	6
2.4 Einfluß der Belastungsart	7
3. Modelle der Spannungsrißkorrosion	8
3.1 Das Modell des Adsorptions-Sprödbruchs	9
3.2 Das Modell der anodischen Metallauflösung	9
3.3 Das Modell des wasserstoffinduzierten Bruches	11
4. Ziel der Arbeit	12
5. Versuchsdurchführung	14
5.1 Das Versuchssystem: Werkstoff/Elektrolyt	14
5.1.1 Werkstoff	14
5.1.2 Versuchselektrolyt	17
5.2 Korrosionsuntersuchungen	18
5.2.1 Stromspannungskurven unbelasteter und belasteter Proben	19
5.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen	20
5.3.1 Versuche mit konstanter Last	20
5.3.2 Versuche mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit	23

6.	Ergebnisse	25
6.1	Elektrochemische Messungen	25
6.1.1	Potentiostatische und potentiokinetische Stromspannungskurven in 35%-iger $MgCl_2$ -Lösung bei 120 °C	25
6.1.2	Potentiokinetische Kurven bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen	26
6.1.3	Potentiokinetische Strom-Spannungskurven an belasteten Proben in 35%-iger $MgCl_2$ -Lösung bei 120 °C	28
6.2	Spannungsrißkorrosionsversuche	28
6.2.1	Verformung an Luft bei 120 °C	28
6.2.2	Versuche mit konstanter Last (Versuchsführung I)	31
6.2.2.1	Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential	31
6.2.2.2	Abhängigkeit der Standzeit von der Nennspannung	31
6.2.2.3	Metallographische und REM-Untersuchungen zur Rißbildung	34
6.2.3	Versuche mit konstanter Last (Versuchsführung II)	37
6.2.3.1	Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential und Nennspannung	37
6.2.3.2	Korrosionsuntersuchungen an belasteten Proben	39
6.2.4	Teilzusammenfassung 1	41
6.2.5	Versuche mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit	41
6.2.5.1	Die Abhängigkeit der Spannungsrißkorrosions-Empfindlichkeit von der Verformungsgeschwindigkeit (TGSCC in $MgCl_2$ bei 120 °C)	43
6.2.5.2	Die Abhängigkeit der Spannungsrißkorrosions-Anfälligkeit vom Elektrodenpotential (zzgl. Vergleiche mit Standzeitexperimenten)	45
6.2.5.3	Metallographische und fraktographische Untersuchungen zur transkristallinen Spannungsrißkorrosion (TGSCC) mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit	47
6.2.5.4	Interkristalline Spannungsrißkorrosion (IGSCC) bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit und höheren Temperaturen	49
6.2.5.5	Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und Temperatur - Übergang TGSCC/IGSCC	51
6.2.5.6	Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit in 38%-iger $MgCl_2$ -Lösung bei 135 °C	55
6.2.5.7	Einfluß der Sensibilisierung auf die Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit in Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit	56

6.2.6	Teilzusammenfassung	58
6.2.7	Versuche mit konstanter Last in 38%-iger MgCl ₂ -Lösung bei 135 °C	59
6.2.8	Untersuchungen zur Rißinkubation und Rißaus- breitung	61
6.2.8.1	Korrosionserscheinungen an gespannten Zugproben nach dem Standzeitexperiment	63
6.2.8.2	Lochfraß und Gleitlinienkorrosion bei Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit	65
7.	Diskussion	71
7.1	Vergleichende Betrachtung der Versuche unter kon- stanter Last und konstanter Verformungsgeschwin- digkeit	71
7.2	Lokaler Korrosionsangriff als Startvorgang der Spannungsrißkorrosion	75
7.3	Beobachtungen zur Rißausbreitung	78
7.4	Modellvorstellung zur Spannungsrißkorrosion	79
8.	Anhang	84
8.1	Konsequenzen für weiterführende Untersuchungen	84
8.2	Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Bruchkenngrößen	86
8.3	Zu den Messungen bei höher konzentrierten Lösungen und negativen Elektrodenpotentialen	88

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

SCC	Spannungsrißkorrosion (= Stress Corrosion Cracking)
HE	Wasserstoffversprödung (= Hydrogen Embrittlement)
IGC	Interkristalline Korrosion (= Intergranular Corrosion)
IGSCC	Interkristalline Spannungsrißkorrosion (= Intergranular Stress Corrosion Cracking)
TGSCC	Transkristalline Spannungsrißkorrosion (= Transgranular Stress Corrosion Cracking)
HIC	Wasserstoffinduzierter Bruch (= Hydrogen Induced Cracking)
KG	Korngrenze
SFE	Stapelfehlerenergie
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
HVEM	Hochspannungselektronenmikroskop
CERT	Constant Extension Rate Test
i	Stromdichte
U_H	Elektrodenpotential bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode
t	Zeit
τ	Standzeit
RT	Raumtemperatur
σ_a	Nennspannung
σ_B	Zugfestigkeit
ϵ_B	Bruchdehnung
σ_Y	Fließ-, Streckgrenze
σ_O	Trennfestigkeit des Metallgitters
τ_O	Kritische Schubspannung
l_O	Ausgangslänge der Probe
Δl	Probenverlängerung
ϵ_O	Anfangs-, Belastungsdehnung
ϵ	Dehnung
$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit
Δa	Rißfortschritt
$\Delta a_{duk.}$	Mechanischer Rißfortschritt

$\Delta a_{\text{korr.}}$	Korrosiver Rißfortschritt
$\Delta a_{\text{spröd.}}$	Rißfortschritt durch lokale Versprödung
$(\sigma_o)_{\text{KG}}$	Trennfestigkeit der Korngrenzen
K	Spannungsintensität
K_{Ic}	Kritische Spannungsintensität, Bruchzähigkeit
K_{Isc}	Grenzwert der Spannungsintensität für unterkritische Rißausbreitung durch SCC
G_{Ic}	Kritische Rißverlängerungskraft
G_{Isc}	Grenzwert der Rißverlängerungskraft für unterkritische Rißausbreitung durch SCC
G	Schubmodul
E	Elastizitätsmodul
ν	Poisson Zahl
γ	spezifische Oberflächenenergie
γ_{PZ}	Teil der freiwerdenden elastischen Energie, die zur Bildung der plast. Zone an der Rißspitze verbraucht wird
v	Rißgeschwindigkeit
Q_{I}	Aktivierungsenergie
Q_{II}	Aktivierungsenergie
E_{Luft}	Bruchenergie an Luft
$E_{\text{Elektr.}}$	Bruchenergie im Elektrolyten
E_{F}	Relative Bruchenergie: Quotient $E_{\text{Elektr.}}/E_{\text{Luft}}$
I_{SCC}	SCC-Index
A_{SCC}	Fläche des SCC-Bruches
$A_{\text{duk.}}$	Fläche des duktilen Restbruches
EDZ	Ebener Dehnungszustand
ESZ	Ebener Spannungszustand

1. Einleitung

Unter Spannungsrißkorrosion (SCC) versteht man die Schädigung von Bauteilen durch Bildung von Rissen, deren Entstehung und Ausbreitung nicht allein durch den Werkstoffzustand und das Spannungsfeld am Rißgrund, sondern daneben entscheidend durch den dort vorhandenen Elektrolyten und eine an der Rißspitze ablaufende elektrochemische Reaktion bestimmt wird. Kennzeichnend sind makroskopisch verformungslose Brüche, wobei die Bruchflächen bei nachfolgender Untersuchung im Mikroskop keine sichtbaren Korrosionsprodukte aufweisen.

Der Mechanismus der Spannungsrißkorrosion ist aufgrund des komplizierten Zusammenwirkens metallphysikalischer und elektrochemischer Einflußgrößen noch nicht restlos geklärt. Die an einem Spannungsrißkorrosions-System Werkstoff-Elektrolyt gewonnenen Erkenntnisse können meist nicht auf ein anderes System übertragen werden, so daß eine einheitliche Theorie nicht existiert. An ihrer Stelle stehen daher Modelle zur Spannungsrißkorrosion, die von System zu System unterschiedlich sind (1).

Austenitische Cr-Ni-Stähle und Fe-Cr-Ni-Legierungen sind wegen ihrer bekannt guten korrosionschemischen Eigenschaften aufgrund eines schützenden Passivfilms aus dem technischen Anlagenbau nicht wegzudenken, aber ihre Anfälligkeit gegen bestimmte Formen lokalisierter Korrosion in einigen Medien engen ihre Anwendungsmöglichkeit beträchtlich ein. Deshalb werden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Spannungsrißkorrosions-Beständigkeit in unterschiedlichen Korrosionssystemen zu überprüfen. Trotzdem ist auch hier beim derzeitigen Stand der Kenntnisse nur möglich Hypothesen über die bei der Spannungsrißkorrosion ablaufenden mikroskopischen Vorgänge aufzustellen.

Für den wohl meist untersuchten Fall der transkristallinen Spannungsrißkorrosion (TGSCC) in chloridhaltigen Medien (Standardprüflösung: siedende 42%-ige MgCl_2 -Lösung) werden Modelle genannt, die sich im wesentlichen dadurch unterscheiden, daß entweder eine elektrochemische Auflösung im Rißgrund oder ein alternierend

elektrochemisch-mechanischer Angriff postuliert wird. Darüber hinaus wird das Modell des wasserstoffinduzierten Reißens austenitischer Stähle diskutiert.

Es muß jedoch klar herausgestellt werden, daß im Gegensatz zur klassischen Werkstoffversprödung (HE) hierbei eine lokale Versprödung an Rißkeimen und -spitzen durch Elektrolyse- bzw. Korrosions-Wasserstoff angenommen wird.

Betrachtet man jedoch allgemein Bruchvorgänge in aggressiven Medien (environment sensitive cracking), so beinhaltet dies sowohl die SCC als auch HE, auf die im folgenden, mit der Beschränkung auf austenitische FeCrNi-Legierungen, etwas näher eingegangen werden soll.

2. Wesentliche Einflußgrößen der Bruchvorgänge in aggressiven Medien

Trotz der Beschränkung auf austenitische Fe-Cr-Ni-Legierungen ist das vielschichtige Zusammenwirken von elektrochemischen, metallphysikalischen und mechanischen Einflüssen beim Bruchvorgang nur schwer zu durchschauen. Deshalb beschränkt sich die Betrachtung zunächst auf die Beeinflussung des Bruchvorgangs durch die einzelnen Parameter, um daran anschließend die Theorien der SCC und HE nach dem bisherigen Stand der Kenntnisse zu entwickeln.

2.1 Chemische Einflüsse

Austenitische rostfreie Stähle haben als hauptsächliche Legierungsbestandteile Chrom (13-25%), Nickel (7-25%) und Mangan (1-10%), die in bekannter Weise die Beständigkeit gegenüber SCC und HE beeinflussen, aber nur bei geeigneter Legierungszusammensetzung auch tatsächlich verbessern (1, 2, 3, 4). So existiert sowohl für SCC als auch für HE ein Bereich starker Anfälligkeit bei einer Chromkonzentration von 18%-Gew. (3, 5), die ein Minimum der SFE in Fe-Cr-Ni-Legierungen bewirkt (6). Der Grad der Schädigung ist aber systemspezifisch, insbesondere was die Wirkung des Elek-

trolyten betrifft. Während in chloridhaltigen Medien und in hochreinen Wässern bei hohen Temperaturen und Drücken Legierungen mit gesteigerter Ni-Konzentration gegen SCC immun werden (7), gibt es keine gegen Laugen-Spannungsrißkorrosion beständigen Werkstoffe (8).

Geringe Zusätze von Mo, Ti und Nb vermindern die Anfälligkeit gegen Lochfraß und interkristalline Korrosion (IGC) und verbessern dadurch in vielen Fällen auch die SCC-Beständigkeit, da Löcher und interkristalliner Angriff als Rißkeime wirken können (2, 9). Dagegen wird angestrebt, Verunreinigungen wie Phosphor, Schwefel und Stickstoff möglichst gering zu halten, um eine bessere Beständigkeit zu erzielen (5, 10). Eine Sonderstellung nehmen hier stickstofflegierte Stähle z.B. X2 CrNiMoN 22 5 3 ein, die sehr gut spannungsrißkorrosionsbeständig und im hohen Maß resistent gegen Lochfraß sind. Auch durch die Absenkung des C-Gehaltes (vgl. AISI 304: C <0,05% und AISI 304 L: C <0,02%) konnte eine verbesserte SCC-Beständigkeit erzielt werden. Diese ist aber gekoppelt mit den vorhandenen Verunreinigungen und insbesondere abhängig vom Verhältnis Stickstoff-Kohlenstoff in der Legierung; wobei sich ein niedrigerer C-Gehalt auch negativ auswirken kann (10, 4, 11, 12). Ein ähnlich synergistisch schädlicher Einfluß konnte auch bei den Elementen Phosphor und Stickstoff nachgewiesen werden (4).

2.2 Metallphysikalische Einflüsse

Eine grobe Einteilung hinsichtlich der Mikrostruktur austenitischer Cr-Ni-Stähle und austenitischer Fe-Cr-Ni-Legierungen ist nach dem ternären Phasendiagramm Fe-Cr-Ni möglich (Abb. 1) (13). Zur Abschätzung der Gefügeausbildung kommerzieller Legierungen mit mehreren Legierungskomponenten und den bereits oben genannten Verunreinigungen kann das empirisch gewonnene Schaeffler-Diagramm herangezogen werden (Abb. 2) (14). Die hier vorgenommene Auftragung der Nickel- bzw. Chromäquivalente macht deutlich, daß die gängigsten austenitischen Stähle in einem Übergangsgebiet, oder besser im Dreiphasengebiet Austenit-Martensit-Ferrit liegen und demnach als metastabil anzusehen sind. Geringe Ände-

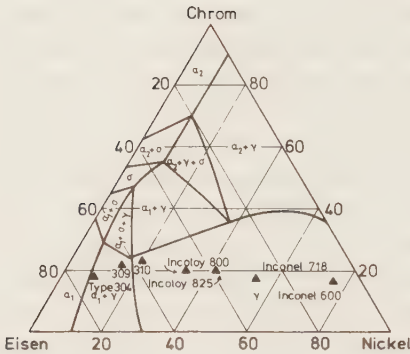


Abb. 1:

Isothermer Schnitt durch das Fe-Cr-Ni Zustandsdiagramm bei 400 °C
(nach Pugh und Nisbet)

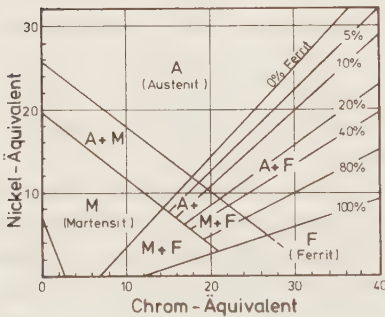


Abb. 2:

Schaeffler-Diagramm

Nickel-Äquivalent:

$$\%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn$$

Chrom-Äquivalent:

$$\%Cr + 1,5 \times \%Si + \%Mo + 0,5 \times (\%Ta + \%Nb) + 2 \times \%Ti$$

rungen in Gefüge und Mikrostruktur, die dann etwa fertigungsbedingt auftreten können, haben aber oft erheblichen Einfluß auf Festigkeits- und Bruchverhalten der einzelnen Werkstoffe (129).

2.2.1 Sensibilisierung, KG-Ausscheidungen und KG-Segregation

Gezielt zulegierte Elemente, die normalerweise in der Matrix homogen gelöst sind, können durch bestimmte Wärmebehandlungen bevorzugt an Korngrenzen ausgeschieden werden. Im Falle der

austenitischen Cr-Ni-Stähle führt eine Glühbehandlung zwischen 400 °C und 800 °C (Sensibilisierung) zur Ausscheidung des Kohlenstoffs an Korngrenzen in Form der Sonderkarbide $M_{23}C_6$ und M_7C_3 (M = Cr, Mn). Sensibilisierte Cr-Ni-Stähle sind typischerweise anfällig gegen IGC und interkristalline Spannungsrißkorrosion (IGSCC). Zu diesem interkristallinen Angriff existieren drei Modelle (15, 16, 17, 18), von denen die Chromverarmungstheorie, die die Korrosionsanfälligkeit der Korngrenzen Cr-verarmten Säumen aufgrund ausgeschiedener Chromkarbide zuschreibt, allgemein akzeptiert wird. Neben diesen KG-Ausscheidungen ist aber auch eine bevorzugte Anreicherung von Verunreinigungen an Korngrenzen zu beobachten, welche dann ein völlig anderes elektrochemisches Verhalten als der Grundwerkstoff zeigen (19). Darüber hinaus hemmen viele dieser Verunreinigungen die Rekombination von Wasserstoff in wässrigen Elektrolyten; atomarer Wasserstoff kann dann bevorzugt an Korngrenzen absorbiert werden (20, 21).

2.2.2 Verformung und Verformungsstrukturen

Neben der Wärmebehandlung hat auch die Verformung erheblichen Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften. Verformung kann einerseits zur Werkstoffvorbehandlung zählen, d.h. eine verformungsbedingte Änderung des ursprünglichen Gefüges wurde vor den Versuchen gezielt eingestellt. Andererseits führt plastische Verformung in aggressiven Medien aufgrund der Gitterstörungen zur Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit oder zu selektiver Korrosion. Ein lokalisierter Angriff unter gleichzeitiger Belastung fördert die Bildung von Kerben und Rissen. Die Art des Zusammenwirkens des Spannungs- bzw. Verzerrungszustand im Rißgrund mit dem schädigenden Agens beim Bruchvorgang zählt noch zu den ungeklärten Fragen. So führen SCC und HE zu makroskopisch sprödem Bruch in sonst duktilen Materialien. In vielen Fällen existiert eine untere Grenzspannung (22), unterhalb der keine Rißbildung mehr auftritt; manchmal reichen aber schon Rest- und Eigenspannungen im Werkstück aus, um Spannungsrißkorrosion auszulösen (23).

Im Fall der metastabilen Austenite mit niedriger SFE (21, 24) wird bei plastischer Verformung nicht nur die Versetzungsdichte

stark erhöht, sondern hinzu kommt, daß durch die koplanare Versetzungsanordnung Stapelfehler gebildet werden, die sich zu einer hexagonalen Zellstruktur (ϵ -Martensit) entwickeln. In den Schnittebenen der hexagonalen Platten bildet sich schließlich α' -Martensit, dessen Anteil mit zunehmender Verformung also zunimmt. Der Einfluß der Verformung und der Martensitbildung auf die Bruchvorgänge in aggressiven Medien wird im Kapitel "Modell zur Spannungsrißkorrosion" diskutiert.

2.2.3 Korngröße

Der Einfluß der Korngröße auf die Bruchspannung eines Werkstoffes wird quantitativ beschrieben durch die Hall-Petch-Beziehung. Diese gilt auch für Sprödbrüche, hervorgerufen durch HE und SCC (25). So konnte erst kürzlich gezeigt werden, daß feines Korn gemäß der $d^{-1/2}$ -Abhängigkeit die HE-Anfälligkeit von AISI 304 L absenkt (26).

2.3 Elektrochemische Einflüsse

Geht man davon aus, daß der Bruchvorgang in aggressiven Medien einem elektrochemischen Prozeß zuzuordnen ist, dann ist hier an erster Stelle der Einfluß des Elektrodenpotentials zu nennen. Zunächst mag man einwenden, daß ursächlich aggressive Elektrolyte, wie Laugen, konzentrierte Chloridlösungen, aber auch hochreine HT-Wässer verunreinigt mit Chloriden und Sauerstoff, für das Auftreten von Spannungsrißkorrosion verantwortlich sind. Jedoch existieren in fast allen Fällen wohldefinierte Potentialbereiche, in denen Spannungsrißkorrosion ausgelöst werden kann, die gewöhnlich im Passivbereich der Cr-Ni-Stähle liegen. Sie erstrecken sich teils über den ganzen Bereich der Passivität und Deckschichtenbildung oder sind beschränkt auf ein enges Gebiet in der Umgebung des Passivierungspotentials. Somit können sowohl untere als auch obere Grenzpotentiale für Spannungsrißkorrosion auftreten, SCC ist also oft auf schmale Potentialbereiche beschränkt, während im gesamten anderen Bereich die Stähle keinen Angriff erfahren. Die Abhängigkeit dieser Grenzpotentiale für Spannungsrißkorrosion von der aufgetragenen mechanischen Zugspannung (22, 23),

bzw. die Existenz einer potentialabhängigen unteren Grenzspannung (28), unterhalb der keine SCC mehr auftreten kann, wird allgemein akzeptiert. Eine Schädigung des Werkstoffes erfolgt also nur dann, wenn lokale aktive Korrosion an einer sonst passiven Oberfläche und eine gleichzeitige mechanische Belastung zu einem hochgradig lokalisierten Angriff führen.

Dagegen ist die HE von Stählen weit weniger vom umgebenden Agens abhängig. Wichtig ist hierbei nur, daß Wasserstoff z.B. bei sehr negativen Elektrodenpotentialen oder aber als Folge der kathodischen Teilreaktion eines lokalisierten Korrosionsangriffs entwickelt wird und schädigend in den Werkstoff eindringen kann.

2.4 Einfluß der Belastungsart

Bei den klassischen Prüfmethoden der Spannungsrißkorrosion werden die Versuchsproben mit konstanter Last bez. konstanter Gesamtdehnung beansprucht. In neuerer Zeit wird eine verschärfte Methode, nämlich der dynamische Zugversuch, bis zum Bruch im Elektrolyten immer häufiger angewandt (CERT*). Seine Bedeutung für die SCC-Prüfung konnte an den unterschiedlichsten Versuchssystemen Werkstoff/Elektrolyt aufgezeigt werden (23-34), und die oft gute Übereinstimmung mit den herkömmlichen Untersuchungen rechtfertigt seine Anwendung. Darüber hinaus konnten neue Formen der dehnungsinduzierten Rißkorrosion gefunden werden (33, 35), ebenso wie die SCC-Prüfung bei hohen Drücken und Temperaturen im Autoklaven aussagekräftige und zum Teil neue Ergebnisse lieferte (36-42). Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der CERT-Prüfung von austenitischen Cr-Ni-Stählen in $MgCl_2$ (34, 40-42), bei der sowohl von transkristalliner als auch interkristalliner Spannungsrißkorrosion berichtet wird. Einige Autoren erklären das bisher bei diesem Korrosionssystem wenig in Erscheinung getretene interkristalline Reißen mit Hilfe der stetigen Verformung während des Experiments. Daneben wird aber auch der Einfluß der Versuchstemperatur, die Konzentration und der pH-Wert des Elektrolyten und das Zulegen von Molybdän zum Stahl zur Deutung herangezogen.

* Constant Extension Rate Test

Über die Anwendung der CERT-Methode bei Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung wurde in jüngster Zeit ebenfalls berichtet (43-45). Solche Zugversuche bei gleichzeitig ablaufender Wasserstoffabscheidung aus dem Elektrolyten führen zu wasserstoff-induzierter Rißkorrosion (HIC), d.h. unterkritisches Rißwachstum bewirkt wiederum sprödes Reißen von sonst duktilen Werkstoffen.

3. Modelle der Spannungsrißkorrosion

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß viele der Einflüsse auf die beiden Erscheinungsformen des Reißens in aggressiven Medien sehr ähnlich wirken und somit SCC und HE aufgrund fast gleicher Bruchformen nur schwer voneinander zu trennen sind. Die Übergänge erscheinen in vielen Fällen fließend, insbesondere dann, wenn eine vorgelagerte Korrosionsreaktion nur dazu nötig ist, den schädigenden Wasserstoff freizusetzen. Der Begriff Wasserstoffversprödung wäre hier zu unkritisch gebraucht. Sprödigkeit sollte nicht in Zusammenhang mit einer Prüfmethode und speziellen Versuchsbedingungen genannt werden, sondern beschreibt ein Werkstoffverhalten (46). Der Schadensablauf setzt sich dabei zusammen aus wasserstoffinduzierter Rißbildung, Rißwachstum und Bruch. Dann handelt es sich sinngemäß um wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion. Es ist daher naheliegend, dem Sprachgebrauch in jüngerer Zeit folgend, den Begriff der Spannungsrißkorrosion etwas weiter zu fassen und auch die HE, besser den wasserstoffinduzierten Bruch, der SCC zuzuordnen.

Unter diesen Gesichtspunkten sollen die in der Literatur vorgeschlagenen Theorien zu SCC austenitischer Cr-Ni-Stähle und Fe-Cr-Ni-Legierungen diskutiert werden. Insbesondere wird berücksichtigt, daß es sich in fast allen Fällen bei dem Schadensablauf um einen mehrstufigen Vorgang handelt, der zumindest in zwei Teilvorgänge a) Rißentstehung und b) Rißausbreitung aufgespalten werden kann.

Grundsätzlich können alle Theorien auf drei grundlegende Modellvorstellungen zurückgeführt werden:

- 1) Das Modell des Adsorptions-Sprödbruchs
- 2) Das Modell der anodischen Metallauflösung
- 3) Das Modell des wasserstoffinduzierten Bruches

Das Wort "Modell" macht bereits deutlich, daß nur eine lückenhafte Vorstellung über die tatsächlich ablaufenden Vorgänge existiert. Der eigentliche Mechanismus, also das Ineinandergreifen der einzelnen Teilprozesse bis hin zur endgültigen Schädigung, kann in allen Fällen nur annähernd beschrieben werden.

3.1 Das Modell des Adsorptions-Sprödbruchs

Entsprechend dem Namen wird die Spannungsrißkorrosion auf Spaltbruch zurückgeführt. Dazu muß die Trennfestigkeit des Gitters σ_0 unter die kritische Schubspannung τ_0 an der Rißspitze sinken. Die Trennfestigkeit, die auf der Bindungskraft der Metallatome am Rißgrund beruht, kann z.B. durch chemische Anionenadsorption herabgesetzt werden. Nach H.-J. Engell und M.O. Speidel (47) wird aber bei duktilen Werkstoffen ($\sigma_0/\tau_0 > 10$), wie etwa den kfz austenitischen Stählen, die kritische Schubspannung im Rißgrund immer eher erreicht als die Trennfestigkeit. Demnach erscheint dieses Modell für austenitische Legierungen, obwohl es nicht ganz ausgeschlossen werden kann, höchst unwahrscheinlich. Vorgelagerte Korrosionsvorgänge werden bei dieser Betrachtungsweise ebenfalls nicht berücksichtigt.

3.2 Das Modell der anodischen Metallauflösung

Von den unterschiedlichen Modellen der anodischen Metallauflösung wird im Falle der austenitischen Cr-Ni-Stähle das Modell der lokalen aktiven Metallauflösung an durch plastische Verformung gebildeten Gleitstufen allgemein bevorzugt ("slip-step dissolution"-Modell) (48). Dieser Vorstellung liegt ein alterierend elektrochemisch-mechanischer Mechanismus zugrunde (Abb. 3). Im ersten Schritt wird durch Abgleitung freie Oberfläche gebildet, die dann elektrochemisch angegriffen wird. Bedingung hierfür ist allerdings das Auftreten von Grobgleitung, die

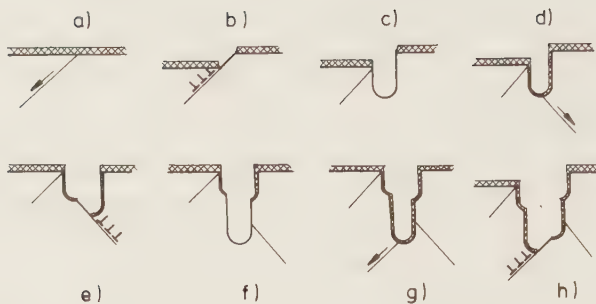


Abb. 3:

Rißausbreitung nach dem "slip-step-dissolution"
Modell (zweimalige Abfolge)

wiederum durchkoplanare Versetzungsanordnung begünstigt wird. Koplanare Versetzungen sind überwiegend in Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie (SFE) zu finden, zu denen insbesondere austenitische Stähle zu zählen sind. Grobgleitung in kfz Legierungen ist gekennzeichnet durch das Auftreten hoher Gleitstufen, die die Dicke der Passivschicht übersteigen können. Erst eine solche Stufenhöhe läßt das Passivoxid aufreißen und führt zur lokalen Aktivierung des Metalls (siehe Abb. 3a-c). Nach der Repassivierung und erneuten Grobgleitung wiederholt sich der Vorgang, d.h. das Modell würde zu einer diskontinuierlichen Rißausbreitung führen, was im Widerspruch zu experimentellen Befunden steht (49). Betätigung von mehreren Gleitsystemen gleichzeitig kann allerdings bewirken, daß der Vorgang quasikontinuierlich abläuft (50).

Diese durchaus plausible Vorstellung läßt zwei wichtige Fragen offen. Zum einen wird grundsätzlich plastische Verformung gefordert, obwohl Spannungsrißkorrosion auch unterhalb der Streckgrenze beobachtet wird (22, 23). Darüber hinaus tritt in der Praxis transkristalline und interkristalline Rißausbreitung auf, ja in vielen Fällen ist ein Übergang von einem Rißausbreitungsmodus in den anderen während des Bruchvorgangs die Regel. Die Ursache eines solchen Verhaltens ist mit dem vorliegenden Modell nicht erklärbar.

3.3 Modell des wasserstoffinduzierten Bruches

Eisen und Stahl sind in der Lage, beträchtliche Mengen Wasserstoff zu lösen. Der Einbau erfolgt nicht nur interstitiell auf Zwischengitterplätzen, sondern bevorzugt an Gitterfehlstellen oder inneren Phasengrenzen (21, 51, 52). Dabei erscheint es gleichgültig, ob der Wasserstoff gasförmig z.B. als Druckwasserstoff, als Elektrolytwasserstoff oder als Produkt einer Korrosionsreaktion angeboten wird.

Untersuchungen zur Versprödung austenitischer Cr-Ni-Stähle durch elektrolytisch gebildeten Wasserstoff haben allerdings gezeigt, daß die Eindringtiefe des Wasserstoffs aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten im kfz Gitter trotz der guten Lösungsfähigkeit sehr gering ist (17, 53, 54). Eine weitaus höhere Wasserstoffaufnahme kann aber durch die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Versetzungen erreicht werden (55). Bei Verformung wird der Wasserstoff von beweglichen Versetzungen mitgeschleppt und kann so wesentlich schneller ins Material transportiert werden als es durch Gitterdiffusion möglich wäre.

Die durch hohe Löslichkeit des Wasserstoffs im kfz Gitter hervorgerufenen Druckspannungen führen möglicherweise bei den metastabilen Stählen zu einer teilweisen Phasenumwandlung des Austenit in Martensit (21, 53, 55). Man muß somit zwischen einem a) wasserstoffinduzierten Bruch ohne Phasenumwandlung und einem b) wasserstoffinduzierten Bruch mit Phasenumwandlung unterscheiden. Im Falle a) werden für die wasserstoffbedingte Schädigung durch SCC von einigen Autoren nur Vermutungen angestellt. Vernünftig erscheint, daß der an der Rißspitze parallel zur anodischen Metallauflösung ablaufende kathodische Prozeß genügend Wasserstoff freisetzt (56, 57), der teilweise rekombiniert (58), aber auch bevorzugt in den Bereich hoher Spannungen hinter der Rißspitze eindiffundieren kann (56, 59). Eindeutig nachweisbar ist die unter b) genannte teilweise Bildung von α' - und ϵ -Martensit. Ohne direkten Hinweis entwickelte schon früh Edeleanu (60) seine Vorstellung, daß die Spannungskorrosion bei ihrer Ausbreitung Quasi-Martensitplatten folgt. Als der direkte Nachweis des Vor-

handenseins von martensitischen Phasen beim SCC-Versuch gelang, deuteten Birley und Tromans (61) dies als wasserstoffbedingte Umwandlung. Rißbildung und -wachstum in der Martensitphase sind bis heute unklar, aber eine mögliche Erklärung wäre die um 3 bis 4 Zehnerpotenzen höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Martensit im Vergleich zu der in Austenit (62). In wie weit die eigentliche Schädigung durch sprödes Reißen entlang der Martensitplatten, durch Aufreißen entlang der Phasengrenze Austenit/Martensit, oder durch die anodische Auflösung des Martensitserfolgt, konnte experimentell noch nicht erfaßt werden. TEM-Untersuchungen an austenitischen Stählen nach Beladungsexperimenten mit Wasserstoff (63, 64) zeigen weit aufgespaltene Versetzungen; die Wasserstoffbeladung vermag also die schon niedrige SFE noch weiter herabzusetzen. Wie wichtig niedrige SFE, komplanare Versetzungsanordnung und als Folge davon Grobgleitung für den anodischen Auflösungsmechanismus beim slip-step-dissolution-Modell sind, wurde unter 3.2 beschrieben. Die zwei völlig unterschiedlichen Modelle zeigen somit erstaunliche Parallelen im Detail.

4. Ziel der Arbeit

Die bisherigen Ausführungen machen deutlich, daß eine Vielzahl von Untersuchungen im wesentlichen nur die vielfältigen Erscheinungsformen der Spannungsrißkorrosion aufzeigen. Daneben führten systematische Änderungen der Legierungszusammensetzung zu einer ständigen Verbesserung der SCC-Beständigkeit von austenitischen Stählen und Fe-Cr-Ni-Legierungen, doch der eigentlich schädigende Mechanismus ist bislang ungeklärt. Als gesichert gilt aber, daß der Ablauf der SCC einen zweistufigen Vorgang darstellt, der in Rißinkubation und Rißausbreitung aufgeteilt werden kann (65, 66). Der wesentliche Schritt in der Inkubationsphase ist wohl die lokale Zerstörung des schützenden Passivfilmes, so daß das Metall mit hohen Auflösungsstromdichten in Lösung gehen kann. Mit Hilfe des slip-step-dissolution-Modells läßt sich dann sowohl Rißentstehung als auch Rißausbreitung erklären. Abgleitung und Repassivierung der Gleitstufen wechseln sich dabei wie beschrie-

ben ab, so daß makroskopisch ein kontinuierliches Rißwachstum zu beobachten ist. Dieser Vorstellung folgend müßten Rißentstehung und Rißausbreitung, also Spannungsrißkorrosion überhaupt, ausbleiben, wenn es gelingt, die Erzeugung aktiver Gleitstufen im Elektrolyten zu unterbinden.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, solche Versuchsbedingungen durch Variation des üblichen Standzeit-Experiments zu realisieren. So wurden Proben schon vor dem Elektrolytzulauf - dann allerdings bei RT - oder unter kathodischer Vorpolarisation belastet und vorverformt (67, 68) und erst dann in den SCC-anfälligen Bereich polarisiert.

Eine noch weitergehende Variante ist die vollständige Trennung des Verformungsvorganges nach der Belastung vom Korrosionsvorgang unter Last. Neben den üblichen Standzeit-Experimenten wird diese Versuchsführung in der vorliegenden Arbeit zur Überprüfung des slip-step-dissolution-Modells herangezogen. Allerdings sind mikroskopische Vorgänge, wie sie diesem Modell zugrunde liegen, im Experiment nur schwer zugänglich, besonders wenn sie von Korrosionserscheinungen wie Lochfraß oder ähnlichem überlagert werden, die ihrerseits ebenfalls SCC-auslösend wirken können. Auch erscheint das Modell zu einfach, um sämtliche bei der Spannungsrißkorrosion auftretenden Phänomene zu erklären.

Die eigentliche Problemstellung wird also nicht lauten eine exakte Beweisführung für oder gegen das slip-step-dissolution-Modell anzutreten. Vielmehr sollen aufgrund eigener Messungen und bereits bekannter Fakten die gängigen Modelle nochmals einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

Da die üblichen Standzeitexperimente auch als Versuche mit zeitlich abnehmender Dehnrates angesehen werden können, bei denen ein Spektrum von Dehngeschwindigkeiten durchlaufen wird, wird weiter der Übergang zu Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit vollzogen, um die Vergleichbarkeit beider Versuchsmethoden aufzuzeigen und Anschluß an neuere, unter 2.4 beschriebene Untersuchungen zu finden.

Mit Hilfe von metallographischen und fraktographischen Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) sollen der Start-

vorgang der SCC und die Erscheinungsformen des Bruches dokumentiert werden, um zur Klärung der transkristallinen und interkristallinen Spannungsrißkorrosion (TGSCC und IGSCC) austenitischer Cr-Ni-Stähle beizutragen.

5. Versuchsdurchführung

5.1 Das Versuchssystem: Werkstoff/Elektrolyt

Für die Prüfung austenitischer Cr-Ni-Stähle auf ihre Anfälligkeit gegen SCC wird vorwiegend in siedender 42%-iger Magnesiumchloridlösung gearbeitet. Dabei waren zur Auswahl des eigenen Versuchssystems Werkstoff/Elektrolyt folgende Gesichtspunkte maßgebend:

5.1.1 Werkstoff

Bei den am Institut bereits laufenden Untersuchungen zur SCC austenitischer Cr-Ni-Stähle in Phosphatlösungen bei hohen Temperaturen und Drücken wurde der Cr-Ni-Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4301 (=AISI 304) verwendet (69). Da es sich bei diesem X5 CrNi 18 9 um den gängigsten Typ eines austenitisch rostfreien Stahls handelt, von dem noch dazu alle anderen verbesserten Stähle abzuleiten sind (70), war es naheliegend, den gleichen Versuchswerkstoff zu wählen. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt. Darüber hinaus ist die Abhängigkeit der wesentlichen Bruchkenntwerte von der Temperatur in Abb. 4 dargestellt.

Da sich der Versuchswerkstoff bei der Herstellung der Rundzugproben sehr stark kaltverfestigt (Abb. 5) (71), wurden die Proben nach dem Drehen einer nochmaligen Wärmebehandlung unterzogen. Bis auf wenige Ausnahmen wurde der Werkstoff im lösungsgeglühten Zustand (1050 °C/30 min/H₂O) untersucht. Für einige vergleichende Versuche wurde das Material anschließend noch sensibilisiert (650 °C/24 h/Luft) bzw. grobkorn-geglüht (1300 °C/30 min/H₂O). Die jeweiligen Gefügezustände sind in Abb. 6a-c in Form von metallographischen Schliffen zu sehen.

Tabelle 1 und 2:

Chemische Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffs und mechanische Eigenschaften bei RT und höheren Temperaturen

Tabelle 1							
Chemische Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffes in Gew.-%							
Werkstoff-Nr.	Kurzname	C	Si	Mn	P	S	Cr
14301	X5CrNi189	0,041	0,60	1,19	0,026	0,015	18,89

Tabelle 2					
Mechanische Eigenschaften des untersuchten Werkstoffes					
Werkstoff-Nr.	Kurzname	Temperatur [°C]	$\sigma_{0,2}$ [N/mm ²]	σ_B [N/mm ²]	ϵ_B [%]
14301	X5CrNi189	25	180	570	77
		100 *	155	520	65
		120 *	140	500	55
		200 *	125	460	45
		250 *	117	450	42

* ermittelt im Warmzugversuch an Luft

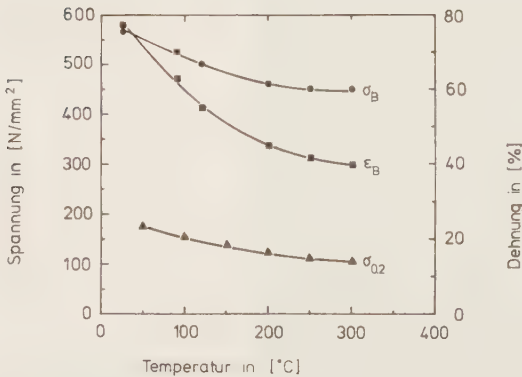


Abb. 4:

Abhängigkeit der Zugfestigkeit, der 0.2-Dehngrenze und der Bruchdehnung von der Temperatur

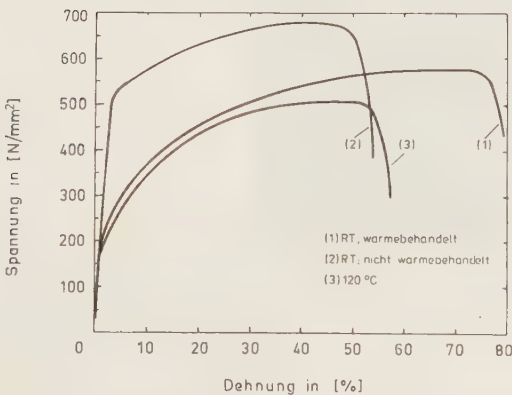
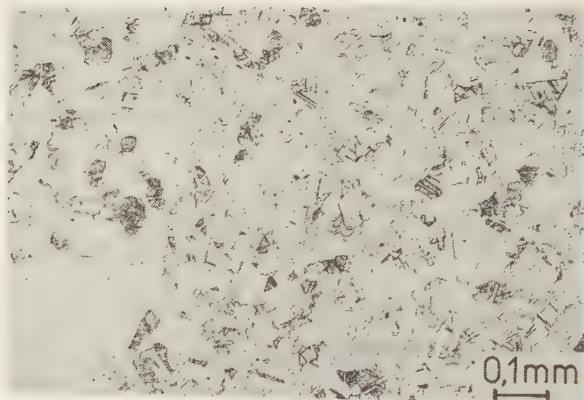
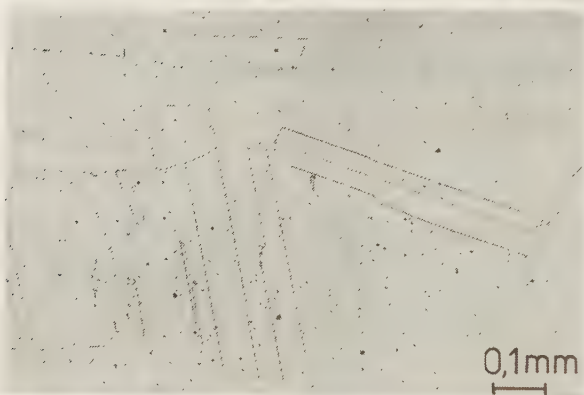


Abb. 5:

Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Werkstoffes X5 CrNi 18 9 bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Vorbehandlung



a)
Lösungsgeglüht
1050 °C/20 min/H₂O



b)
Grobkorngeglüht
1300 °C/15 min/H₂O



c)
Nach Lösungsglühung
sensibilisiert;
650 °C/24 h/Luft

Abb. 6:

Gefüge des Stahls X5 CrNi 18 9, geätzt mit V2A-Beize

5.1.2 Versuchselektrolyt:

Die weitverbreitete Verwendung von konzentrierter 42%-iger Magnesiumchloridlösung mit einem Siedepunkt von 144 °C erklärt sich wohl aus der Tatsache, daß damit relativ hohe Versuchstemperaturen zu erreichen sind, ohne daß die Versuche im Autoklaven durchgeführt werden müssen. Diese Elektrolytlösung ist aber nur schwer handzuhaben, da sie bei geringfügiger Unterkühlung zu einem festen Kristallkonglomerat erstarrt. Für eigene Messungen wurde deshalb hauptsächlich eine 35%-ige $MgCl_2$ -Lösung verwendet, deren Konzentration nach dem Siedepunktsdiagramm von Perschke und Kalinin eingestellt wurde (74). In dieser nahezu kaltgesättigten Lösung läßt sich die Dichte bei RT bestimmen. Die so ermittelte Dichte wurde im weiteren dazu benützt, nach der Einwaage des Magnesiumchlorids die Lösung exakt einzustellen, ohne jedes Mal bei der Siedetemperatur zu arbeiten (Abb. 7).

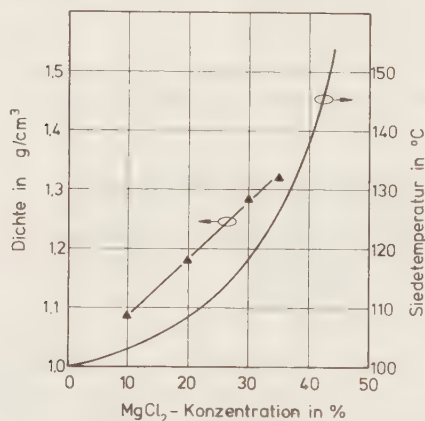


Abb. 7:

Dichte und Siedetemperatur wässriger $MgCl_2$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration

Aufgrund von Hydrolyse wird eine wässrige $MgCl_2$ -Lösung angesäuert. Durch die Hydrolysereaktion



wird bei RT ein pH-Wert von etwa 3,5 erreicht. Nach Messungen von H. Wiegand u.a. (136) sinkt der pH-Wert mit steigender Temperatur ab (Abb. 8). Für 120 °C kann danach ein pH-Wert von etwa 1,5 angenommen werden.

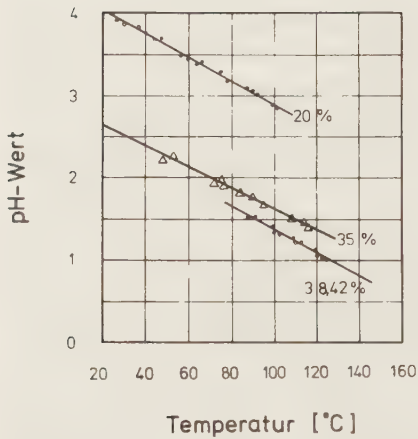


Abb. 8:

pH-Wert in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration nach (136)

Für einige Versuchsvarianten wurden auch höher konzentrierte Lösungen verwendet, die nach ihrem Siedepunkt eingewogen wurden (Tabelle 3).

Tabelle 3:

Konzentration, Siedepunkt und Versuchstemperatur verwendeter MgCl_2 -Lösungen

MgCl_2	Gew.-%	Sdp °C	Versuchstemperatur °C			
			120	135	144	154
35		124	x			
38		135	x	x		
42		144	x	x	x	
44		154	x	x	x	x

5.2 Korrosionsuntersuchungen

Um das elektrochemische Verhalten des Stahls X5 CrNi 18 9 in MgCl_2 -Lösung zu untersuchen, wurden potentiostatische und potentiokinetische Summenstromspannungskurven, letztere auch im belasteten Zustand, aufgenommen. Die Kenntnis der Summenstromspannungskurven erlaubt es, bei den späteren potentiostatisch kontrollierten Messungen zur SCC-Anfälligkeit die unterschied-

lichen Angriffsformen anhand des Stromdichte-Potential-Verlaufes zu diskutieren.

5.2.1 Stromspannungskurven unbelasteter und belasteter Proben

Zur Durchführung elektrochemischer Messungen wurde eine Meßzelle konstruiert, die Versuche bis 155 °C zuläßt und auch bei erhöhter Versuchstemperatur einen Elektrodenwechsel ermöglicht (Abb. 9). Wie im Detail A dieser Abbildung zu sehen ist, kann

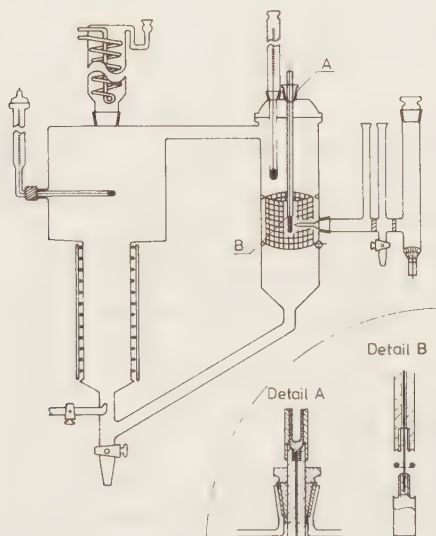
die Probenhalterung samt Probe nach oben herausgezogen werden. Es wurden zylindrische Elektroden verwendet, die von einem konzentrisch angeordneten Platinnetz umgeben waren. Als Bezugsselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode ($U_H = U_{SCE} + 250 \text{ mV}$). Hohe Versuchstemperaturen unter gleichzeitiger Stickstoffspülung garantierten einen weitgehend O_2 -freien Elektrolyten (62, 73).

Die Versuchsanordnung für potentiostatisches und potentiodynamisches Messen zeigt das Blockschaltbild in Abb. 10. Wesentlicher Bestandteil ist ein elektronischer Potentiostat, der den Strom zwischen Meßelektrode und Gegenelektrode so regelt, daß das Potential zwischen Meß- und Bezugsselektrode einen eingestellten Sollwert annimmt. Diese Potentialvorgabe erfolgt im potentiostatischen Fall durch eine interne Sollspannungsquelle, bei potentiokinetischen Messungen durch ein externes Schrittmotorpotentiometer.

Abb. 9:

Elektrochemische Meßzelle für höhere Temperaturen (bis 150 °C)

Potentiokinetische Summenstromspannungskurven an gespannten Rundstabelektroden wurden in einer SCC-Zelle durchgeführt, die im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.



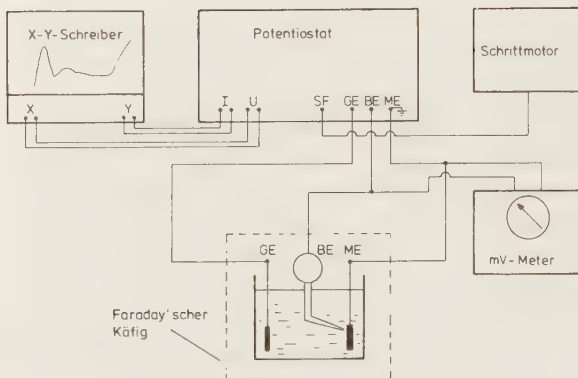


Abb. 10:
Blockschaltbild

5.3 Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen

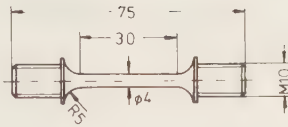
Alle elektrochemisch kontrollierten Spannungsrißkorrosions-Experimente erfolgten potentialgesteuert. Die dazu benötigte Außenschaltung wurde bereits im vorigen Abschnitt beschrieben. So werden im folgenden nur die Prü fzellen und Belastungsrichtungen genauer erläutert.

5.3.1 Versuche mit konstanter Last

Für die SCC-Versuche wurden kurze Rundzugproben mit Dichtlippe verwendet, die teilweise mit einem verlängerten Probenschaft versehen waren (Abb. 11a und b). Meßlänge und Probendurchmesser betragen 30 mm bzw. 4 mm.

Abb. 12 zeigt eine SCC-Prü fzelle, die eine einfache Handhabung auch bei hohen Versuchstemperaturen gewährleistet. Durch die gewählte Verschraubung der Rundzugproben im Gefäßboden und die Verwendung eines teflummantelten Zugstabes ist nur die eigentliche Meßstrecke in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die seitlich angesetzte Heizung führt zu einer ständigen Umwälzung der Versuchslösung.

a) Rundzugprobe



b) verlängerte Rundzugprobe



Abb. 11

- a) Kurzer Rundzugstab mit Dichtlippe
- b) Rundzugprobe mit verlängertem Probenschaft und Dichtlippe

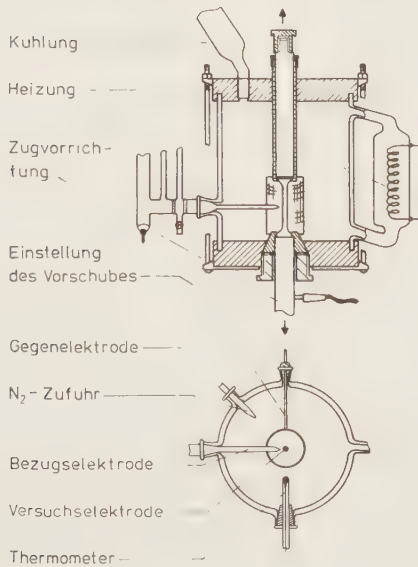


Abb. 12:

Prüfzelle für Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen

Die Standzeitexperimente wurden in zwei selbstentworfenen Hebelapparaturen durchgeführt, die sich dadurch unterscheiden, daß bei der einen ein verbessertes Zuggestänge mit gekapseltem Wegaufnehmersystem zum Einsatz kommt (Abb.13). Der Hebelarm beider

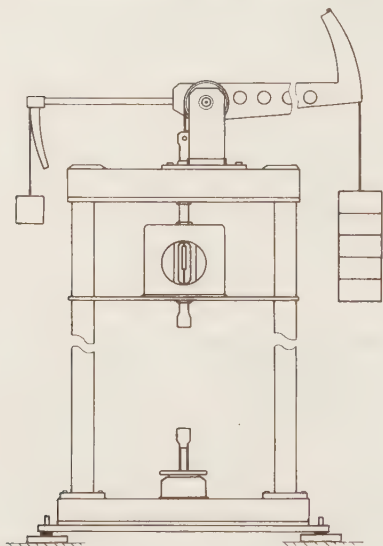


Abb. 13:

Prüfmaschine für Versuche mit konstanter Last

Prüfstände ist so konstruiert, daß das Verhältnis 1:10 auch bei starker Auslenkung konstant bleibt, wobei die Lastübertragung über eine Umlenkrolle und ein Stahlseil auf die in Längslage geführte Zugstange übertragen wird.

Die aufwendigere Belastungsapparatur wurde für eine Variante von Standzeitexperimenten benutzt, die im folgenden mit Versuchsführung II bezeichnet wird. Bei ihr erfolgen Belastung und Elektrolytzulauf zeitlich nacheinander, d.h. die Proben wurden an Luft bei Versuchstemperatur verformt, und erst nach-

dem keine meßbare Längenänderung mehr festzustellen war, wurde durch Hinzugeben der Lösung das SCC-Experiment gestartet.

Für diese Versuchsreihe wurde auch eine modifizierte Meßzelle aus Teflon verwendet, die mit einem heizbaren Ausgleichsgefäß verbunden ist (Abb. 14). Die verlängerten Probenenden waren durch vom Elektrolyten isolierte Mantelheizleiter beheizt. Zusätzliche Heizung der Zugstempel verhinderte eine zu hohe Wärmeabfuhr über das Zuggestänge und reduzierte so bei der Verformung an Luft den unerwünschten Temperaturgradienten zwischen den beheizten Probenenden und der unbeheizten Meßstrecke. Zulauf und Umwälzung des im Ausgleichsgefäß vorgeheizten Elektrolyten erfolgten über seitliche Rohransätze, die über eine Glaskreiselpumpe das Ausgleichsgefäß mit der elektrochemischen Zelle verbinden. Die

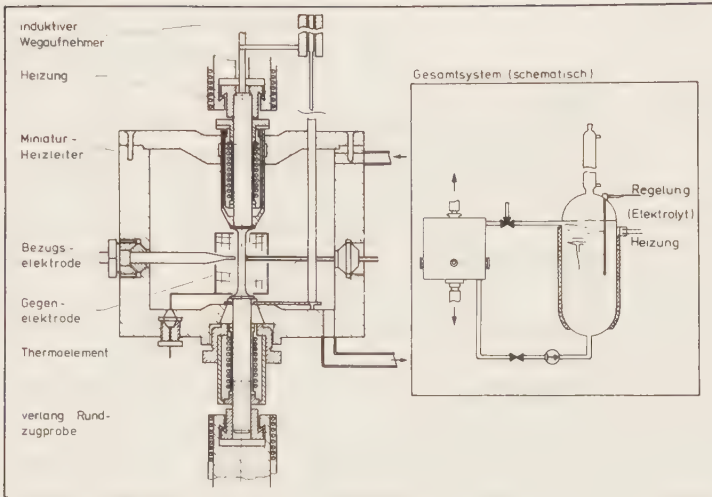


Abb. 14:

Modifizierte SCC-Prüfzelle; schematischer Versuchsaufbau mit Ausgleichsgefäß

unabhängige Regelung von Probenheizung und Elektrolytheizung ermöglichte eine Temperaturkonstanz von ± 1 °C. Allerdings sank die Temperatur beim Elektrolytzulauf um maximal 5 °C ab. Nach 10 Minuten war aber der Sollwert von 120 °C wieder erreicht.

5.3.2 Versuche mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit (CERT)

Für die CERT-Experimente wurde die unter 5.3.1 beschriebene Prüfzelle verwendet, deren im Deckel bewegliches Zuggestänge eine Verformung im Elektrolyten bis zum Bruch gestattete. Aufgrund der notwendigen sehr niedrigen Balkenabzugsgeschwindigkeiten und der damit verbundenen langen Versuchszeiten war es naheliegend, einfache Zugmaschinen zu konzipieren, die speziell auf diese Versuchstechnik zugeschnitten sind. Es bot sich an, die 4-Säulenanordnung der Standzeitprüfstände beizubehalten und den Hebelarm durch eine möglichst reibungs- und spielfreie Zugvorrichtung zu ersetzen (Abb. 15). Mit der gezeichneten Anordnung konnten Dehnraten kleiner 10^{-8} s^{-1} eingestellt werden. Hydraulisches Absen-

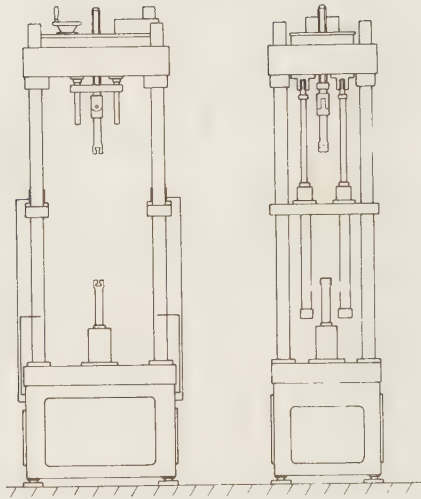


Abb. 15:

Zugprüfmaschine für Versuche mit
konstanter Verformungsgeschwindig-
keit

ken und Heben des Querhauptes erlauben eine schnelle Anpassung
an unterschiedlichen Probengeometrien und Meßzellen.

6. Ergebnisse

6.1 Elektrochemische Messungen

6.1.1 Potentiostatische und potentiokinetische Stromspannungskurven in 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120 °C

An ungespannten Rundstabelektroden, die in gleicher Weise behandelt wurden wie die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Rundzugproben, wurde der Verlauf der Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven in der auf 120 °C thermostatisierten 35%-igen MgCl_2 -Lösung bei 120 °C ermittelt. Beim Messen der stationären Werte wurde für jeden Meßpunkt eine frische Elektrode verwendet. Für stationäre und sehr langsame potentiokinetische Kurven (Abb. 16)

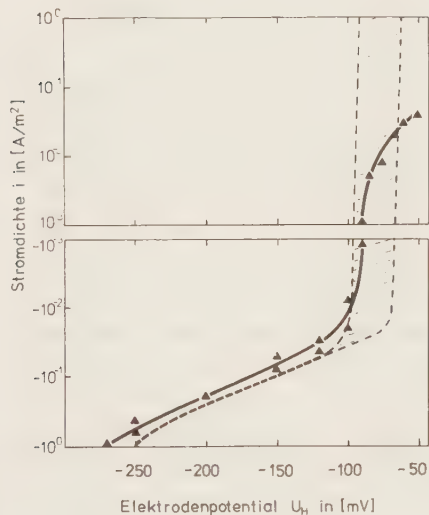


Abb. 16:

Strom-Spannungs-Kurven von X5 CrNi 18 9 in MgCl_2 bei 120 °C; $\blacktriangle$ - $\blacktriangle$ potentiostatisch; potentiokinetisch $dU/dt=0,01$ mV/s

ergibt sich in etwa der gleiche Verlauf, nur daß im Gegensatz zum stationären Ruhepotential der Stromnulldurchgang im instationären Fall nicht reproduzierbar ist. In beiden Fällen setzt bei anodischer Polarisierung sofort Lochfraß ein, d.h. das Durchbruchspotential für Lochfraß fällt nahezu mit dem Ruhepotential zusammen. Der Steilanstieg der Stromdichte ist bedingt durch starke Metallauflösung in den Löchern. In-situ-Beobachtungen zeigen, daß bei stationären Messungen oberhalb des Ruhepotentials eine hohe Zahl von Lochfraßstellen einen flächigen Angriff bewirkt,

wohingegen die Passivschicht, die während einer potentiokinetischen Messung unter langsamem Durchfahren des Passivbereiches erzeugt wird, zu tiefen vereinzelt Löchern führt.

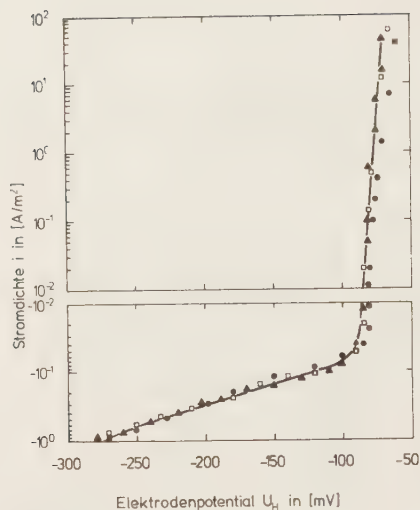


Abb. 17:

Strom-Spannungs-Kurve von
X5 CrNi 18 9 in MgCl_2 bei 120°C
(kaltverformt) ● 10%; □ 20%;
▲ 40%; $dU/dt = 0,01 \text{ mV/s}$

Eine früher berichtete Verschiebung des Durchbruchpotentials an unterschiedlich kaltverformten Proben (Abb. 17) konnte nicht beobachtet werden (71, 72). Die Stromspannungskurven an 10%, 20% und 40% kaltverformten Proben sind identisch und fallen mit den Kurven unverformter Elektroden aus Abbildung 16 zusammen. Die rostfreien austenitischen Stähle sind in MgCl_2 -Lösung passiv, obwohl dies der Verlauf der stationären Summenstrom-Spannungskurve nicht anzeigt. Das liegt daran, daß die kathodische Teilreaktion der H_2 -Abscheidung in diesem Potentialbereich dem Betrage nach wesentlich größer ist als die anodische Stromdichte der Metallauflösung.

Anodische Stromdichtemaxima mit anschließendem Passivbereich konnten auch bei potentiokinetischem Messen nicht gewonnen werden (67, 75). Doch deuten anodische Ströme bei schnelleren Potentialvorschub-Geschwindigkeiten ($dU/dt = 1 \text{ mV/s}$) darauf hin, daß sich der Stahl bei -200 mV aktivieren läßt, dann aber die Stromdichte bis zum Durchbruchpotential hin ein Plateau durchläuft. Die Plateaustromdichte von $0,1 \text{ A/m}^2$ ist sicher einer Passivstromdichte gleichzusetzen, die dann weniger steil in den Stromanstieg, bedingt durch Lochfraß, einmündet (Abb. 18).

6.1.2 Potentiokinetische Kurven bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen

Langsame potentiokinetische Kurven, die annähernd den stationären Kurven entsprechen, wurden in 42%-iger und 44%-iger MgCl_2 -

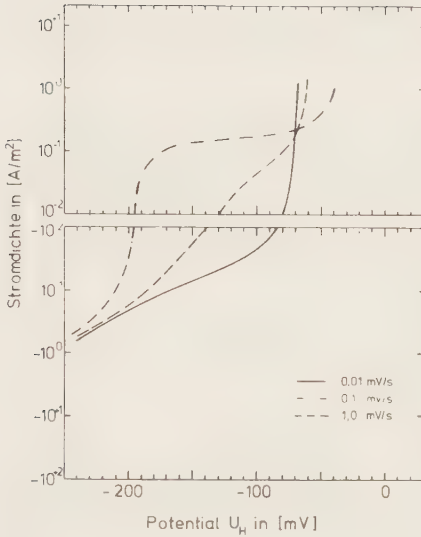


Abb. 18:

Potentiokinetische Stromspannungskurven von X5 CrNi 18 9 in 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120°C

Lösung bei 144°C und 154°C aufgenommen. Dabei zeigt sich, daß offensichtlich durch die höheren Temperaturen die Geschwindigkeit der Wasserstoffabscheidung zunimmt (Abb. 19). Die schnellen potentiokinetischen Messungen zeigen in allen Fällen die bereits beschriebene Aktivierung mit anschließendem Stromplateau. Die Verschiebung sowohl der schnellen als auch der langsamen potentiokinetischen Kurven mit steigender Temperatur auf der Potentialachse zu positiven Werten dürfte allein im Meßaufbau mit einer Bezugsselektrode auf RT begründet liegen und sollte deshalb nicht als Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Versuchselektrode gedeutet werden.

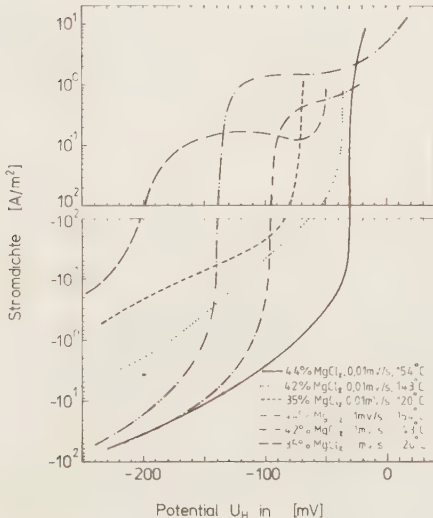


Abb. 19:

Potentiokinetische Stromspannungskurven von X5 CrNi 18 9

6.1.3 Potentiokinetische Strom-Spannungskurven an belasteten Proben in 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120 °C

Die potentiokinetischen Messungen an gespannten Zugproben lieferten Kurvenscharen, die keine Systematik erkennen ließen und somit keine Aussage gestatten, inwieweit mit steigender Nennspannung σ_a das Durchbruchspotential des Lochfraßes zu negativeren Werten verschoben wird (Abb. 20). Im Gegensatz zu Unter-

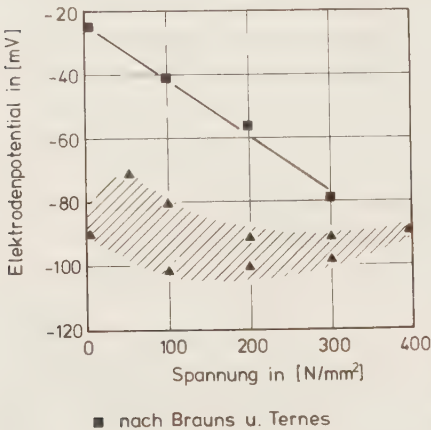


Abb. 20:

Verschiebung des Lochfraßpotentials bei gespannten Elektroden

suchungen von Brauns und Ternes (22) kann also keine Verschiebung des kritischen Grenzpentials für SCC bei steigender Nennspannung zu negativeren Potentialwerten abgeleitet werden.

6.2 Spannungsrißkorrosionsversuche

6.2.1 Vorverformung an Luft bei 120 °C

Da in Versuchsführung II dem eigentlichen SCC-Experiment ein Kriechvorgang an Luft vorausgeht, soll im folgenden kurz auf das Kriechen bei niedrigen Temperaturen eingegangen werden. Wie Abbildung 21 zeigt, folgt der Anfangsdehnung ϵ_0 ein zeitlich abklingendes Kriechen, das bei den Messungen bis maximal 15 h verfolgt werden konnte. Die doppeltlogarithmische Auftragung (Abb. 22) der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ über der Zeit liefert Geraden, die gut durch eine Gleichung der Form

$$\dot{\epsilon} = \alpha \cdot t^{-m} \quad (1)$$

beschrieben werden können. Experimentell ergibt sich für $m \approx 1$. Mit den Randbedingungen $\epsilon = \epsilon_0$ für $t = t_0$ läßt sich Gleichung 1 integrieren und für $t > t_0$ gilt:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \alpha \ln \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Gleichung 2 beschreibt eine spezielle Form des Übergangskriechens, nämlich "logarithmisches Kriechen" bei niedrigen Temperaturen (75).

Anzumerken ist, daß auch bei der Belastung im Elektrolyten dieses Übergangskriechen kurz zu beobachten ist, in den meisten Fällen aber in ein beschleunigtes "Dehnen" durch Rißwachstum und -aufweitung übergeht (22). Aufgrund der obigen Ergebnisse wurde eine Vorverformungsdauer von 30 Stunden gewählt. Diesem Kriechversuch folgt dann der eigentliche SCC-Versuch, der durch den Elektrolytzulauf eingeleitet wurde.

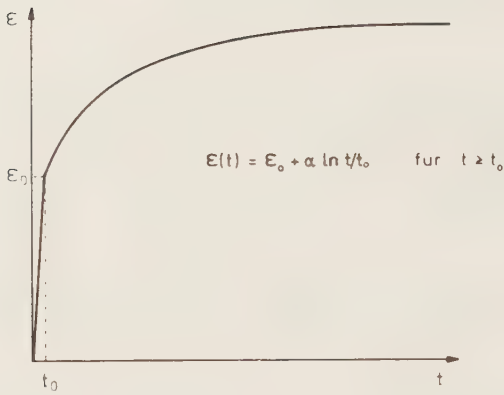


Abb. 21:

Schematischer Verlauf des Übergangskriechens bei niedrigen Temperaturen

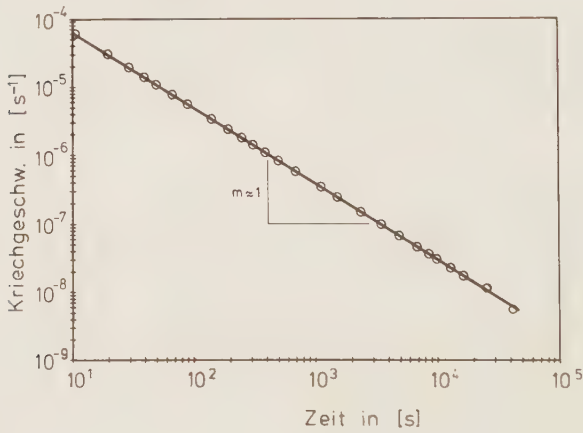


Abb. 22:

Kriechgeschwindigkeit im Bereich des Übergangskriechens; $\sigma_a = 200 \text{ N/mm}^2$

6.2.2 Versuche mit konstanter Last (Versuchsführung I)

Auch bei der Belastung im Elektrolyten verformt sich, wie bereits erwähnt, der Zugstab aufgrund einer echten Längenänderung der Probe unter Last. Dieses Übergangskriechen kann abklingen bis hin zu nicht mehr erfaßbaren Dehnraten oder aber sehr schnell in ein beschleunigtes Dehnen übergehen. "Dehnen" oder besser die meßbare Längenänderung der Probe wird dann durch Ribbildung hervorgerufen; die anfänglich entstehenden Haarrisse weiten sich unter der angelegten Zugspannung auf und bewirken eine Probenverlängerung bis zum Bruch (Abb. 23). Diese Zeit bis zum Bruch, die sogenannte Standzeit, wird bei den üblichen Spannungsrißkorrosionsexperimenten mit konstanter Last bestimmt.

6.2.2.1 Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential

Die eigenen Messungen zur Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential in thermostatisierter 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120 °C (Abb. 24) unterscheiden sich nicht von den bekannten Standzeitkurven in siedender 42%-iger Lösung nach Brauns und Ternes (22). Somit werden auch Messungen von Schreiber bestätigt (76), der ab einer Konzentration von 30 Gew.-% Magnesiumchlorid in siedenden Lösungen bei einer weiteren Aufkonzentration und einer damit verbundenen Temperaturerhöhung keine Steigerung der SCC-Empfindlichkeit mehr feststellen konnte. Da diese Messungen nur eine Orientierungshilfe für spätere Versuche mit Vorverformung an Luft geben sollten, konnten sie auf jeweils eine Meßreihe an elastisch gespannten bzw. plastisch verformten Proben beschränkt werden.

Metallographische Untersuchungen zur Ribbildung zeigen die bekannte transkristalline Ribbildung, deren Abhängigkeit von der angelegten Nennspannung und vom Elektrodenpotential etwas später ausführlich diskutiert werden soll.

6.2.2.2 Abhängigkeit der Standzeit von der Nennspannung

Potentiostatische Halteversuche und potentiostatische Wechselversuche anderer Autoren zeigten, daß nicht nur ein zugspannungsabhängiges kritisches Grenzpotential (22), vergleiche auch Abb. 23, sondern auch eine potentialabhängige kritische Zugspannung exi-

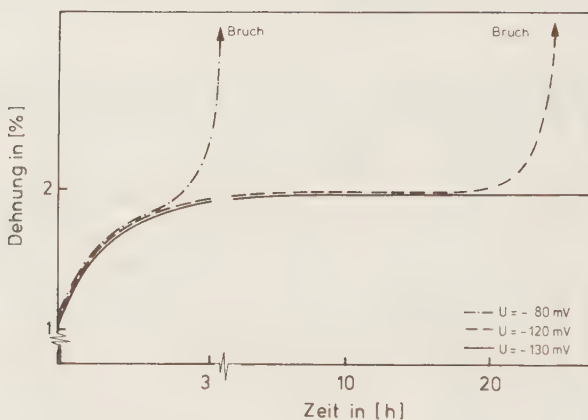


Abb. 23:

Zeitlicher Verlauf der Dehnung von Zugproben bei konstanter Zugbelastung mit 200 N/mm^2 bei verschiedenem Wert des vorgegebenen Elektrodenpotentials

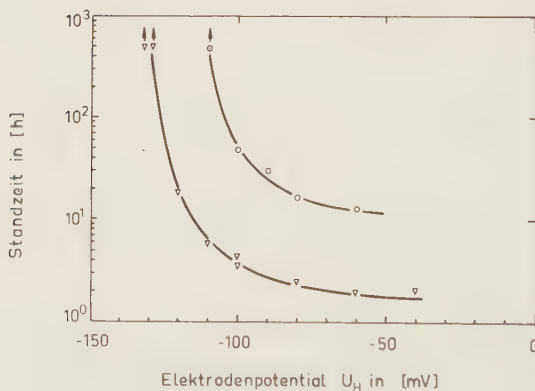


Abb. 24:

Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential ● $\sigma_a = 50 \text{ N/mm}^2$;
▼ $\sigma_a = 200 \text{ N/mm}^2$

stiert (28). Je nach Versuchsbedingung tritt eine solche im Bereich der Streckgrenze oder aber bei sehr niedrigen Nennspannungen auf (23).

Eigene potentiostatische Halteversuche zeigen, daß abhängig vom Elektrodenpotential kritische Zugspannungen überschritten werden müssen, um SCC auszulösen. Der bekannte exponentielle Zusammenhang

$$\tau \sim \exp \{-n \cdot \sigma_a\} \quad (3)$$

zwischen der Standzeit τ und Nennspannung σ_a ist aber nur bedingt gültig (22), da bei niedrigen Spannungen und fest vorgegebenem Potential eine Abweichung vom linear-logarithmischen Verlauf auftritt (Abb. 25).

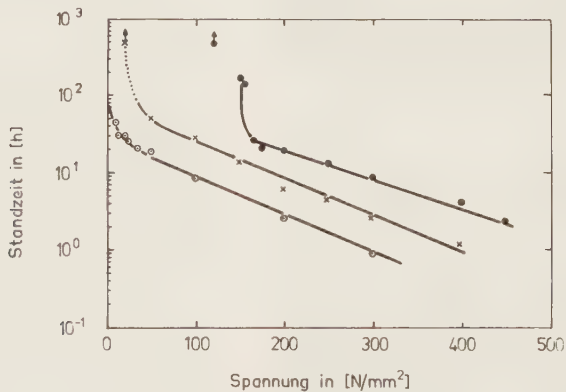


Abb. 25:

Abhängigkeit der Standzeit von der Zugspannung σ_a bei verschiedenen Werten des vorgegebenen Elektrodenpotentials. ● $U_H = -120$ mV; × $U_H = -100$ mV; ○ $U_H = -80$ mV

- 1) Bei -120 mV, dort, wo die Standzeit mit zunehmend kathodischer Polarisierung zunimmt, existiert eine untere Grenzspannung, die im Bereich der Streckgrenze des Stahls bei der Versuchstemperatur von 120 °C liegt.

- 2) Bei -100 mV und -80 mV tritt auch bei Belastung im elastischen Bereich Spannungsrißkorrosion auf, wobei bei -80 mV die Proben auch unter Nennspannungen von nur 10 N/mm^2 in endlicher Zeit zu Bruch gehen. In beiden Fällen führen sehr niedrige Spannungen wieder zu einer Abweichung vom linear-logarithmischen Verlauf. Da bei -80 mV keine untere Grenzspannung existieren dürfte, ist anzunehmen, daß auch bei -100 mV keine Grenzspannung auftritt, sondern aufgrund sehr langer Inkubationszeiten nur vorgetäuscht wird. Inkubationsphase und eigentliche Reißzeit sind bei einfachen Standzeitversuchen nicht zu trennen. Der Vorschlag, den Beginn der eigentlichen Reißzeit in den Wendepunkt des Dehnungs-Zeit-Diagramms zu legen (77), ist zu ungenau und insbesondere bei hohen Standzeiten ist ein Wendepunkt nur schwer zu ermitteln. Darüber hinaus haben Experimente bewiesen, daß sich bereits lange vor Erreichen des Wendepunktes Risse gebildet haben (66).

6.2.2.3 Metallographische und REM-Untersuchungen zur Rißbildung

Das transkristalline Reißen der austenitischen Cr-Ni-Stähle ist zwar ausgiebig dokumentiert worden, soll aber an dieser Stelle nochmals mit seinen doch sehr unterschiedlichen Erscheinungsformen dargestellt werden. Vorangestellt seien Beispiele aus dem Potentialbereich der "klassischen" SCC, also dem Bereich, in dem der passive Chrom-Nickel-Stahl bei statischer Belastung zu ausgeprägter transkristalliner Rißbildung neigt. Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, reichen minimale Anfangsspannungen aus, um von außen kaum sichtbare transkristalline Haarrisie senkrecht zur Zugspannung in den Werkstoff eindringen zu lassen, welche in sehr kurzer Zeit zur Schädigung des Werkstoffes führen (Abb. 26a-c).

Mit steigender Belastung nimmt die Rißhäufigkeit zu, die Rißverzweigung ist ausgeprägter, und es kommt zur Ausbildung von Rissen, die nahezu parallel zur Zugrichtung orientiert sind. Auch bei Polarisationsversuchen oberhalb des Ruhepotentials überwiegt diese Form der Rißbildung. Die Proben werden auch hier durch transkristalline Spannungsrißkorrosion geschädigt. Dazu kommt noch, daß, wie bereits beschrieben, massive Lochkorrosion zu-

sätzlich einen flächigen Abtrag hervorruft und somit insbesondere bei höheren Nennspannungen die Verminderung des Probenquerschnitts durch Lochfraß allein zu einer Schädigung führen würde (Abb. 27a-c).

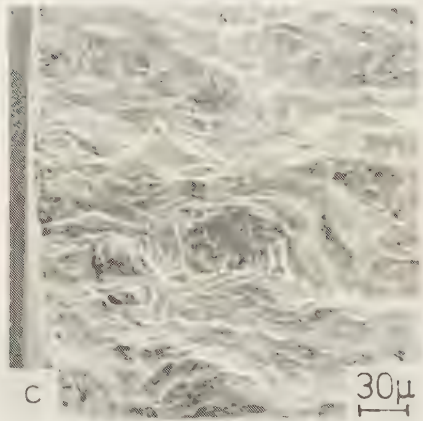
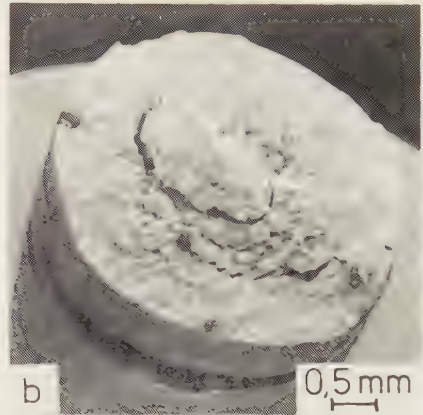
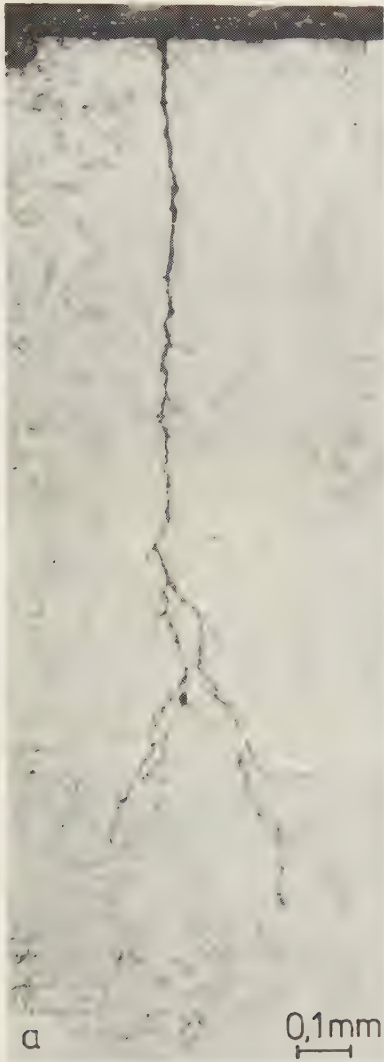


Abb. 26a-c:

Potentialbereich der klassischen SCC

- a) transkristalliner Haarriß (Gefüge geätzt)
- b) Bruchfläche nach sprödem Reißen durch transkristalline SCC
- c) Detail aus b)



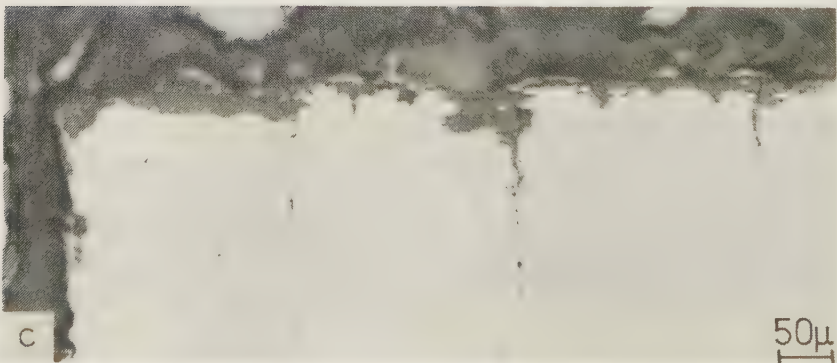
Abb. 27a-c:

Rißbildung im Bereich der SCC
und überlagerter Lochkorrosion

a) transkristalline Rißver-
zweigung

b) Makroaufnahmen: Durch SCC
und Lochfraß geschädigter
Zugstab

c) Lochfraß und flächiger Ab-
trag



6.2.3 Versuche mit konstanter Last (Versuchsführung II)

Diese Versuchsführung hat zum Ziel, bereits belastete und über längere Zeit hin verformte Proben dem eigentlichen SCC-Test in der Elektrolytlösung zu unterziehen. Für die Gültigkeit des slip-step-dissolution-Modells sollte, wie eingangs erwähnt, SCC ausbleiben oder zumindest sehr langsam werden, wenn in der Probe keine meßbaren Verformungsvorgänge mehr ablaufen.

6.2.3.1 Abhängigkeit der Standzeit von Elektrodenpotential und Nennspannung

Wie bei Versuchsführung I werden auch bei der Variante II die Proben im anfälligen Bereich in sehr kurzer Zeit durch SCC geschädigt. Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der Dehnung in beiden Versuchsvarianten, so muß man davon ausgehen, daß im Fall II die Reißzeit erst vom Beginn des Elektrolytzulaufs an zu zählen ist (Abb. 28).

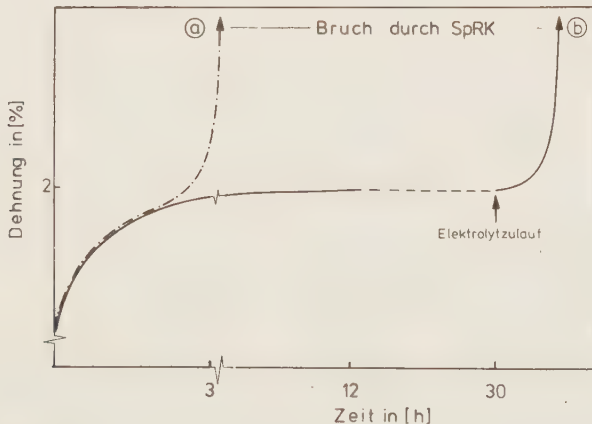


Abb. 28:

Dehnung-Zeit-Verlauf von belasteten Proben;
 $\sigma_a = \text{N/mm}^2$; a Belastung im Elektrolyten;
b Vorverformung an Luft

Die halbschematische Darstellung macht deutlich, daß dann die Reißzeit annähernd gleich groß ist. Somit ist es für das SCC-Verhalten also bedeutungslos, ob die Elektrolytlösung bereits während des Übergangskriechens (Graph a) auf den Stahl einwirkt oder der Elektrolytzulauf und die dann mögliche Rißbildung erst im Stadium vernachlässigbarer Kriechraten erfolgt (Graph b). Demzufolge zeigen die beiden Standzeiten-Elektrodenpotential-Kurven, einmal unter Belastung im Elektrolyten und zum anderen nach Verformung an Luft, im SCC-anfälligen Bereich ein fast gleiches Aussehen. Erst an der Grenze des SCC-Bereiches vermindert sich die Anfälligkeit von an Luft vorverformten Proben (Abb. 29).

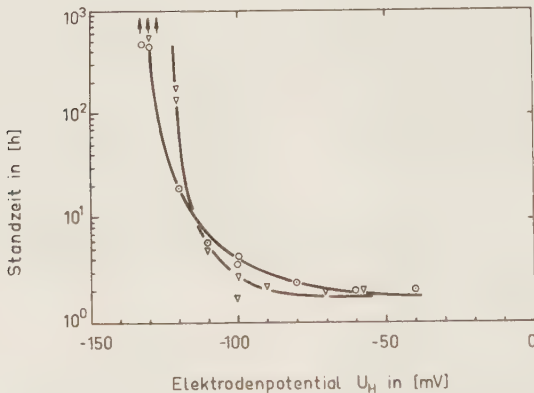


Abb. 29:

Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential ; ○ Belastung im Elektrolyten;
▽ Vorverformung an Luft; $\sigma_a = 200 \text{ N/mm}^2$

Da jedoch gerade im ansteigenden Ast der Standzeitkurve die Rißhäufigkeit stark abnimmt, wird die Standzeit hier vom Einzelriß, seiner Entstehung und Ausbreitung und vom gegenseitigen Einfluß einzelner Rißverläufe beeinflusst, so daß in diesem Bereich die Meßpunkte sowieso am stärksten streuen.

Untersuchungen der Spannungsabhängigkeit zur Standzeit mit Versuchsführung II zeigen noch deutlicher, daß nicht die Auflösung aktiver Gleitstufen allein die SCC-Anfälligkeit bewirkt (Abb. 30),

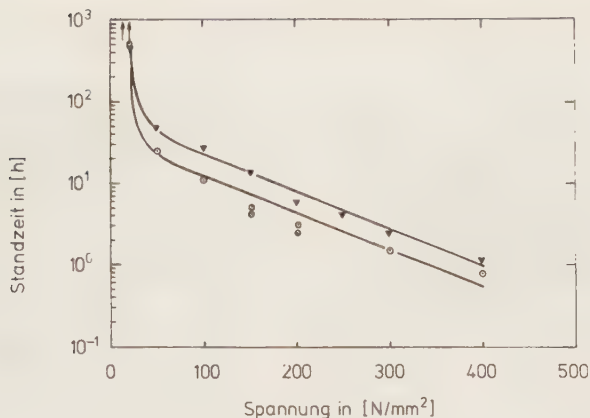


Abb. 30:

Abhängigkeit der Standzeit von der Zugspannung σ ;
 ▼ Belastung im Elektrolyten; ○ Vorverformung an Luft;
 $U_H = -100$ mV

vielmehr erfolgt hier bereits im elastischen Bereich Bruch durch SCC. Die Annahme, daß Gleitstufenbildung beim Dehnen des Stahls und ein Aufreißen des Passivfilms allein als Initialvorgang für die Spannungsrißkorrosion in Frage kommen, läßt sich in Einklang mit anderen neueren Untersuchungen nicht aufrecht erhalten (68). Eine weitere Variante der Versuchsführung II und zwar in den Schritten, Verformung an Luft bei erhöhter Last - Lasterniedrigung vor dem Elektrolytzulauf - Spannungsrißkorrosionsversuch bei erniedrigter Last, führt ebenfalls zu keiner erkennbaren Änderung im Zeitstandverhalten.

6.2.3.2 Korrosionsuntersuchungen an belasteten Proben

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächen von gespannten Rundzugstäben nach Versuchsbeendigung bestätigen die Vermutung, daß auch noch andere lokale Korrosionsvorgänge die eigentliche Rißkorrosion auslösen können. So zeigen Proben, die unterhalb der Streckgrenze belastet wurden, daß auch bei negativeren Potentialen als dem Lochfraßpotential ein lokaler Chlorionendurchbruch zu mikroskopischem Lochfraß führt. Im fortgeschrittenen

Stadium wachsen einzelne Löcher zusammen und erste Risse senkrecht zur Zugrichtung sind zu erkennen (Abb. 31a+b). Dagegen

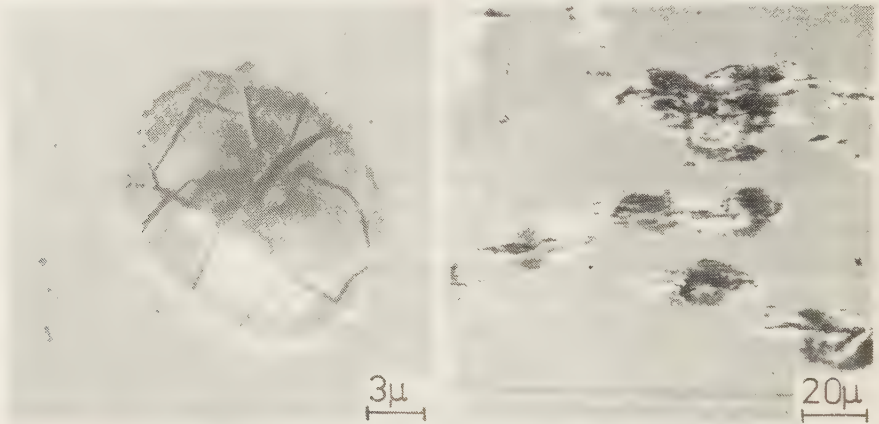


Abb. 31:

Anfangsstadium von lokalisiertem Korrosionsangriff
a) MikroloCHFraß im REM; b) zusammengewachsene Lochfraßstellen mit beginnender Rißbildung

erfolgt bei plastisch verformten Proben eine weitgehende Aktivierung der Probenoberfläche, die bevorzugt von abgeglittenen Bereichen ausgeht. Flächiger Abtrag und massive Rißbildung lassen aber keine Aussage über den Vorgang der Rißentstehung zu, da ein Netz von aufgeweiteten und zusammenlaufenden Rissen die Probenoberfläche überzieht (Abb. 31c).

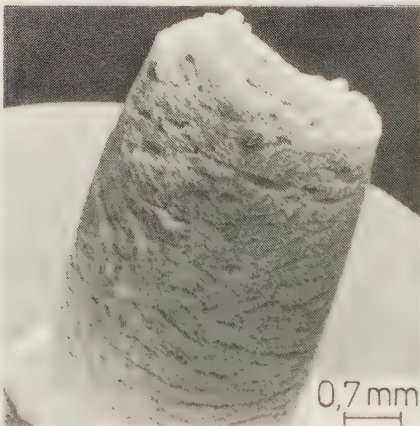


Abb. 31c:

Stadium ausgeprägter Rißbildung in der Oberfläche

6.2.4 Teilzusammenfassung 1

Die Versuchsergebnisse der Untersuchungen mit konstanter Last in 35%-iger MgCl_2 -Lösung (Versuchsführung I) zeigen, daß ein unteres Grenzpotential für SCC existiert, das praktisch den selben Schwellenwert von -130 mV aufweist wie hinlänglich bekannte Messungen in 42%-iger MgCl_2 -Lösung (22).

Potentiostatische Messungen zum Einfluß der Nennspannung auf das SCC-Verhalten machen deutlich, daß teilweise zur Auslösung von Spannungsrißkorrosion eine kritische Grenzspannung überschritten werden muß, in anderen Fällen dies dagegen nicht beobachtet werden kann.

Das SCC-Verhalten bleibt unbeeinflusst von der Versuchsdurchführung, denn vergleichende Experimente mit Versuchsführung II zeigen identische Ergebnisse, so daß es ohne Bedeutung erscheint, ob die Probe während des Kriechvorgangs oder nach abgeschlossener Verformung belastet wird.

6.2.5 Versuche mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit

Um die Prüfmethode mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit zu erklären, ist ein kurzer historischer Rückblick nicht zu umgehen. Erstmals wird diese Methode von Parkins in Zusammenhang mit der SCC-Prüfung erwähnt (29) und findet als "constant-strain-rate-technique" Eingang in die Forschung. Daher rührt auch die noch heute übliche Auftragung der Dehngeschwindigkeit - normiert auf die Meßlänge - in $\left[\text{s}^{-1} \right]$ als Versuchsparameter. Diese Dehngeschwindigkeit berücksichtigt die Gesamtdehnung der Probe bezogen auf die Ursprungslänge l_0 ($\dot{\epsilon} = \Delta l / l_0 \cdot \Delta t$). Mit dem Rißbeginn dürfte aber die Dehngeschwindigkeit an der Rißspitze wesentlich höher liegen, als die vorgegebene konstante Verformungsgeschwindigkeit (82). Um den doch irreführenden Begriff constant strain rate zu vermeiden, wurden in neuerer Zeit zwei neue Wege beschritten. Einmal stand der Gedanke Pate, daß bei solchen Versuchen grundsätzlich sehr langsam verformt wird und so entstand die "Slow Strain Rate Technique" (30), wohingegen andere Autoren die vorgegebene konstante Balkenabzugsgeschwin-

digkeit der Prüfmaschine, also die Verformungsgeschwindigkeit auf die Probenlänge beziehen, aber diese wiederum in $\dot{\epsilon}$ in der Dimension s^{-1} bzw. min^{-1} angeben. Diese "Constant Extension Rate Tests" (CERT) beschreiben wohl am ehesten die angewandte Versuchstechnik, da mittlerweile durchwegs auch schnellere Verformungsgeschwindigkeiten als Versuchsparameter gewählt werden.

Abbildung 32 zeigt schematisch die grundsätzlich möglichen Kurvenverläufe, die den Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die SCC-Anfälligkeit beschreiben. Dabei ist aber in jedem Einzelfall noch zu prüfen, ob auch tatsächlich eine echte SCC-Anfälligkeit vorliegt. Nach bereits vorliegenden Messungen anderer Autoren (78) und eigenen Ergebnissen aus Versuchen mit konstanter Last sollte ein Verlauf ähnlich dem von Kurve 2 zu erwarten sein, da ja auch bei $\dot{\epsilon} = 0$ Spannungsrißkorrosion auftritt, also eine statische Zugspannung allein zu Schädigung führt.



Abb. 32:

Charakteristische Ergebnisse der CERT-Methode

Für die SCC-Prüfung wird zunächst natürlich interessant sein, bei welcher Verformungsgeschwindigkeit eine vernünftige Beurteilung des SCC-Verhaltens möglich ist. Darüber hinaus ist die

Vergleichbarkeit der Prüfmethoden mit konstanter Nennspannung ($\sigma_a = \text{const}$; $P = \text{const}$) und konstanter Verformungsgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon} = \text{const}$; $\dot{l} = \text{const}$) von Bedeutung, wegen der Möglichkeit, im Übergangsbereich Immunität/SCC-Anfälligkeit die oft sehr langwierigen statischen Versuche durch das dynamische Prüfverfahren abzukürzen.

Da die CERT-Methode nichts weiter als einen Zugversuch im Elektrolyten darstellt, ist es naheliegend, das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zur Charakterisierung der SCC-Empfindlichkeit heranzuziehen, da im allgemeinen bei einer Schädigung durch Rißkorrosion die Bruchkennwerte in dem Maße abnehmen, wie die Anfälligkeit zunimmt. Die Wahl eines bestimmten Bruchparameters zur Beurteilung des Verhaltens wird immer für das jeweilige Versuchssystem Werkstoff/Elektrolyt zu treffen sein, wobei in vielen Fällen die Größen als nahezu gleichwertig bezüglich ihrer Aussagekraft anzusehen sind. Im Anhang (Abb. 58) wird dies für das eigene Versuchssystem X5 CrNi 18 9 in MgCl_2 -Lösung gezeigt und die obige Aussage auch nachdrücklich bestätigt. Im weiteren wird die maximal zu erreichende Bruchspannung im Elektrolyten als Maß zur Einstufung des SCC-Verhaltens verwendet.

6.2.5.1 Die Abhängigkeit der SCC-Empfindlichkeit von der Verformungsgeschwindigkeit (TGSCC in MgCl_2 bei 120 °C)

Bei vielen neueren Untersuchungen zum SCC-Verhalten austenitischer Stähle mit Hilfe der CERT-Methode wurde vorwiegend außenstromlos gearbeitet (30, 34, 41, 42, 132, 135). Eine Interpretation der Meßergebnisse fällt schwer, da schon geringe Potentialänderungen erheblich die Neigung der Rißbildung vermindern oder aber verstärken können. Potentiostatische Messungen wären deshalb wünschenswert und sind für einen Vergleich mit Ergebnissen unter Versuchsbedingungen der konstanten Last sogar notwendig. Es genügt also nicht, die SCC-Anfälligkeit nur in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit zu betrachten, sondern es muß zusätzlich der Einfluß des Elektrodenpotentials mit in eine solche Meßreihe einbezogen werden. Abb. 33 macht

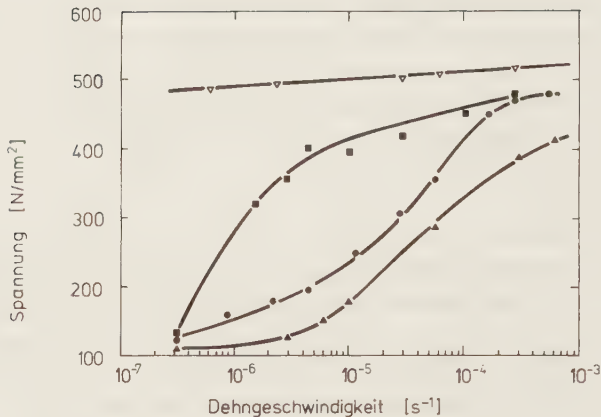


Abb. 33:

Abhängigkeit der Bruchspannung von der Dehngeschwindigkeit ∇ an Luft bei 120 °C, im Elektrolyten bei 120 °C, $\blacktriangle$ $U = -80 \text{ mV}_H$
 $\bullet$ $U_H = -100 \text{ mV}_H$; $\blacksquare$ $U_H = -120 \text{ mV}_H$

für drei ausgewählte Potentiale deutlich, wie die Bruchspannung mit Erniedrigung der Dehnrates stark abnimmt. Die deutliche Abnahme der Festigkeitseigenschaften ist bei -80 mV und -100 mV_H schon bei relativ hohen Verformungsgeschwindigkeiten zu beobachten, wohingegen am Rande des SCC-anfälligen Bereiches (-120 mV_H) erst bei Dehnraten $< 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ eine stärkere Abnahme eintritt. Nach der Summenstromspannungskurve liegt -80 mV_H positiver als das Ruhepotential. Dort tritt bereits an ungespannten Proben Lochkorrosion auf, und es wird dadurch eine Abnahme der Bruchspannung allein aufgrund der Querschnittsverminderung hervorgerufen. Eine Überlagerung dieser Erscheinung und der SCC erklärt den unterschiedlichen Verlauf bei schnellen Dehngeschwindigkeiten bei -80 mV_H und -100 mV_H . Grundsätzlich liefert bereits das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines CERT-Versuches Anhaltspunkte über die SCC-Anfälligkeit. Solche Scharen von Kurven mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten, wie beispielhaft in Abb. 34 dargestellt, zeigen am eindrucksvollsten die Einflußnahme der Spannungsrißkorrosion

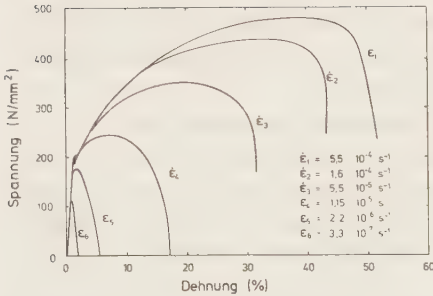


Abb. 34:

Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die SCC-Empfindlichkeit, anhand der geänderten σ - ϵ -Diagramme;

$U_H = -100 \text{ mV}$

auf die Werkstoffkenngrößen. Solche Abbildungen verlieren aber viel von ihrer Übersichtlichkeit, wenn mehrere Parameter als Einflußgrößen zu berücksichtigen sind. Deshalb wird nur eine Schar von Kurven vorgestellt, deren Verlauf zunehmende SCC-Anfälligkeit mit abnehmenden Dehnraten verdeutlicht. Im Falle des sehr langsamen Dehnens erfolgt der Bruch infolge spröden Reißens durch Rißkorrosion bereits weit unterhalb der Streckgrenze, wobei die Dehnung hier ausschließlich durch Rißaufweitung zustande kommt.

Eine Änderung des Elektrodenpotentials bei einer festen, langsamen Dehngeschwindigkeit hat den selben Einfluß, und die Spannungs-Dehnungs-Diagramme liefern demzufolge ähnliche Kurvenscharen.

Dies wird auch verständlich, wenn man sich klarmacht, daß schnelles Dehnen im SCC-anfälligsten Bereich und damit verbunden schnelle Rißausbreitung zu einem ähnlichen Befund führen wird wie langsame Verformung im weniger anfälligen Zustand, wo wiederum der Riß aber genügend lange Zeit hat, sich auszubreiten.

6.2.5.2 Die Abhängigkeit der SCC-Anfälligkeit vom Elektrodenpotential (zzgl. Vergleich mit Standzeitexperimenten)

Die Existenz eines kritischen Grenzpotentials in der Standzeitkurve (vgl. auch 6.2.2.1), unterhalb dem keine SCC mehr auftritt, ist bei der CERT-Prüfung identisch mit der Frage, wann die extrem niedrigen Bruchkennwerte im Elektrolyten bedingt

durch SCC wieder ansteigen, also auf schwächere Anfälligkeit hindeuten, und letztlich wieder die Werte von Versuchen an Luft erreichen.

In guter Übereinstimmung zu Ergebnissen der Standzeitmessungen erfolgt der Anstieg der Bruchspannung bei Experimenten mit konstanter hinreichend langsamer Verformungsgeschwindigkeit exakt bei diesem unteren kritischen Grenzpotential für Spannungsrißkorrosion (Abb. 35). Im SCC-anfälligen Bereich wird bei

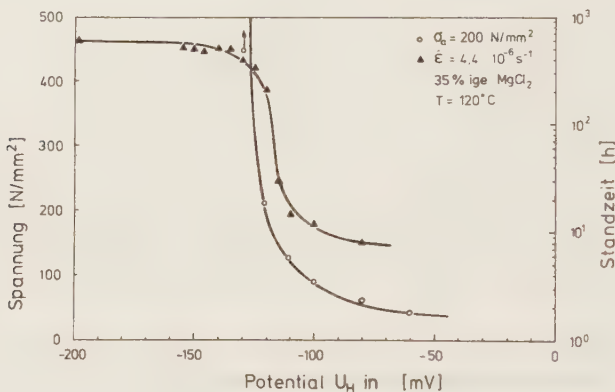


Abb. 35:

Potentialabhängigkeit der SCC-Anfälligkeit;
Vergleich: Messung mit konstanter Last/
Messung mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit

diesen Versuchen die Streckgrenze des Stahls nur geringfügig überschritten und sie kann, wie bereits gesagt, bei noch langsameren Verformungsgeschwindigkeiten weit unterschritten werden. Die Rißbildung erfolgt also bereits lange vor dem Einsetzen makroskopischen Fließens und führt wiederum zum nahezu sprödem Reißen der Versuchsproben.

Die Abnahme der SCC-Anfälligkeit mit negativeren Elektrodenpotentialen läßt sich qualitativ durch das unterschiedliche elektrochemische Verhalten des Stahls in der MgCl_2 -Lösung un-

ter den genannten Versuchsbedingungen erklären. Die zeitliche Änderung der Polarisationsstromdichte während des Zugversuches zeigt, daß bei einem Elektrodenpotential von -100 mV_H ein sofortiger Anstieg der Stromdichte mit beginnender Verformung einsetzt, aber bei noch kathodischerem Potential erst im Bereich der Streckgrenze beobachtet wird (Abb. 36). Darüber hinaus scheint an der Schwelle hin zum kathodischen Schutz auch durch plastische Verformung keine lokale Aktivierung mehr zu erfolgen. Hier steigt die Stromdichte erst im Bereich der Zugfestigkeit und beginnender Einschnürung merklich an. Die lokale Aktivierung und Reißbildung ist dann auch weitgehend auf die Zone der Einschnürung begrenzt.

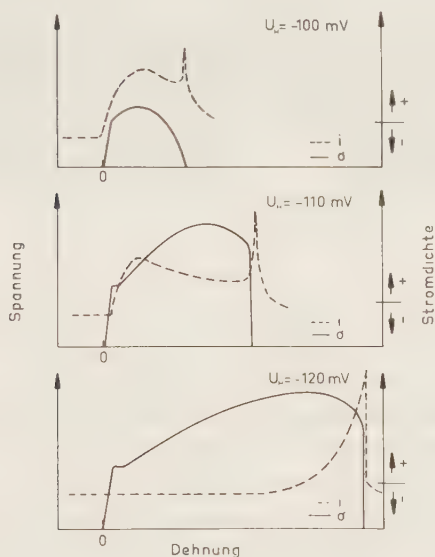


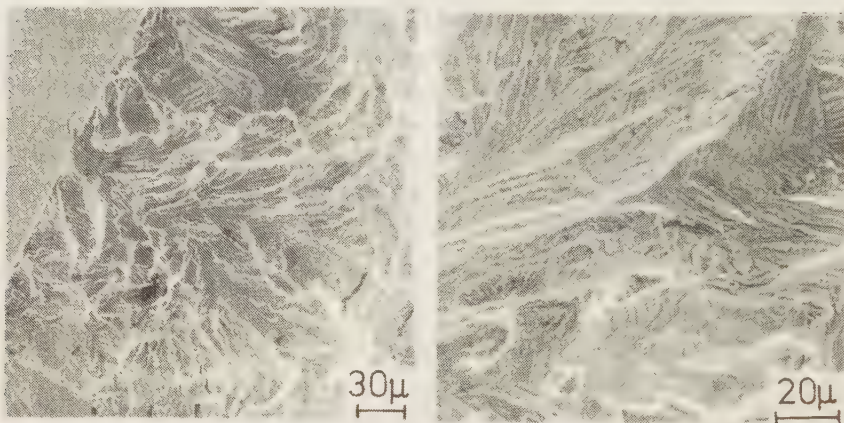
Abb. 36:

Verlauf der Stromdichte während eines Zugversuchs im Elektrolyten bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen

6.2.5.3 Metallographische und fraktographische Untersuchungen zur transkristallinen Spannungsrißkorrosion (TGSCC) unter konstanter Verformungsgeschwindigkeit

In Übereinstimmung mit Versuchen bei konstanter Last ist auch bei den CERT-Experimenten in 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120°C

der typische transkristalline Rißverlauf zu beobachten. Die Bruchflächen zeigen im REM spaltbruchähnlichen Charakter (Abb. 37a), wobei die Rißausbreitung sich an Gleitbändern orientiert (Abb. 37b).



a) Übersicht

b) Detail: Ausbreitung längs
Gleitlinien

Abb. 37:

Bruchflächen mit ausschließlich transkristalliner Rißausbreitung

Die Beurteilung der Rißausbreitung anhand von Schliffbildern ist wohl nicht immer eindeutig, doch läßt sich eindrucksvoll der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit aufzeigen (Abb. 38). Sehr langsames Dehnen führt meist dazu, daß nur wenige Rißkeime entstehen und das Wachsen eines dieser Risse zum makroskopisch spröden Reißen der Zugprobe bei niedrigster Bruchspannung führt. Rißhäufigkeit und -aufweitung nehmen mit größerer Verformungsgeschwindigkeit zu, bis schließlich sehr schnelles Dehnen eine Vielzahl von Oberflächenrissen erzeugt, die im Grenzfall kaum mehr von abtragender Korrosion unterschieden werden können. Aber auch hier kann die metallographische Untersuchung noch Rißkorrosion nachweisen, wenn die mechanischen Eigenschaften als Maß für die Spannungsrißkorrosion wegen zu kleiner Veränderungen bereits versagen.

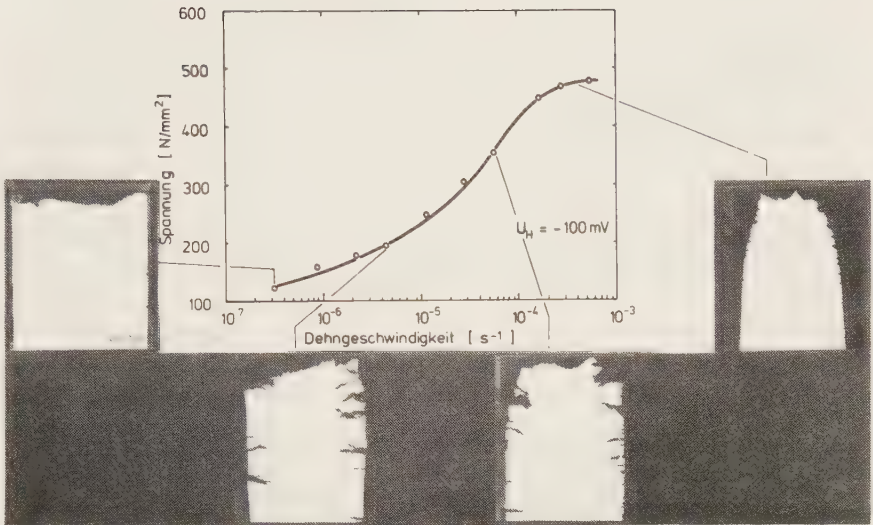


Abb. 38:

Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Bruchspannung und die Bruchmorphologie

6.2.5.4 Interkristalline Spannungsrißkorrosion (IGSCC) bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit und höheren Temperaturen

IGSCC austenitischer Cr-Ni-Stähle in MgCl_2 -Lösung ist bisher ausschließlich bei Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit aufgetreten (34, 40, 41, 42). Die Auswertung der entsprechenden Literatur ergibt, daß es sich vorwiegend um außenstromlose Experimente handelte. Eine Interpretation dieser im Korrosionssystem austenitischer Stahl/ MgCl_2 -Lösung neuen Bruchform bleibt teilweise aus, oder ist, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, eher widersprüchlich. Andererseits existieren aber Arbeiten, bei denen die herkömmlichen Methoden

unter konstanter Last und konstanter Gesamtdehnung mit CERT-Experimenten verglichen werden. Eine anschließende fraktographische Untersuchung läßt eindeutig trans- und interkristalline Bereiche erkennen, auf die aber die Autoren nicht weiter eingehen (79, 128). Bei ausschließlicher metallographischer Auswertung kann der Mischbruch auch der Beobachtung entgangen sein, da wohl die reinen Bruchformen gut beurteilt werden können, aber speziell bei Austeniten ein Übergang im Bruchmodus während des Rißfortschritts leicht zu übersehen ist. Um Anschluß an die zitierten Messungen zu gewinnen, wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst außenstromlose Versuche in der bisher verwendeten 35%-igen Prüflösung bei 120 °C und in 38%-igen, 42%-igen und 44%-igen Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Sie liefern als Ergebnis einen wichtigen phänomenologischen Befund (Abb. 39). Nicht die Konzentration,

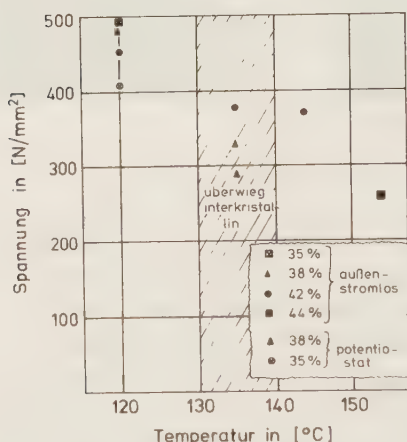


Abb. 39:

Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur auf das SCC-Verhalten

sondern die Temperatur der Lösung ist offensichtlich entscheidend für die SCC-Anfälligkeit und Bruchform. Bei allen vier untersuchten Konzentrationen ergeben sich, wohlgerneht nicht bei siedenden Lösungen, sondern bei vergleichbaren Temperaturen, ähnliche Ergebnisse. Während aber, unabhängig von der Konzentration, bei allen bei 120 $^{\circ}\text{C}$ der Angriff nicht besonders ausgeprägt ist, jedoch transkristalline Anrisse

hervorrufen, ist bei 135 °C in allen Lösungen ein vorwiegend interkristalliner Angriff zu beobachten. Höhere Temperaturen, welche allerdings nur noch mit 42%-iger und 44%-iger Lösung erreicht werden konnten, zeigen dagegen wieder transkristallinen Bruch mit mehr oder minder starken interkristallinen Anteilen. Eine detaillierte Beschreibung der Bruchmorphologie erfolgt im Zusammenhang mit potentiostatisch kontrollierten Versuchen.

6.2.5.5 Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und von der Temperatur - Übergang TGSCC/IGSCC

Die außenstromlosen Messungen hatten gezeigt, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen im vorliegenden System (X5 CrNi 18 9; lösungsgeglüht/MgCl₂-Elektrolyt) auch interkristalline Spannungsrißkorrosion möglich ist. Es war nun zu klären, ob bei höher konzentrierten Lösungen beziehungsweise einer kritischen Temperatur im klassischen Bereich der TGSCC eine Änderung im Bruchmodus eintritt, oder ob sich an diesen ein zweiter Bereich anschließt, in dem sich IGSCC findet. Dazu wurden potentiostatisch kontrollierte CERT-Experimente durchgeführt.

Die Bestimmung des unteren kritischen Grenzpentials in der 120 °C-Lösung ergab, daß transkristalline Spannungsrißkorrosion unterhalb -130 mV_H ausbleibt.

Vergleichende Messungen bei 135 °C in 38%-iger und in 42%-iger MgCl₂-Lösung geben Aufschluß darüber, wann und in welcher Art sich ein Wechsel des Bruchmodus einstellt (Abb. 40). In Abhängigkeit vom Elektrodenpotential sind die drei Kurvenverläufe bis zum Schutzpotential in 35%-iger Lösung bei 120 °C nahezu identisch, erst dann liegen die Werte der Bruchspannung bei den zwei Meßreihen mit höherer Versuchstemperatur erkennbar unterhalb denen von 120 °C. Auf die meßtechnischen Schwierigkeiten und der damit verbundenen Streuung der Meßwerte in 42%-iger MgCl₂-Lösung wird auf das Kapitel 8.3 im Anhang verwiesen.

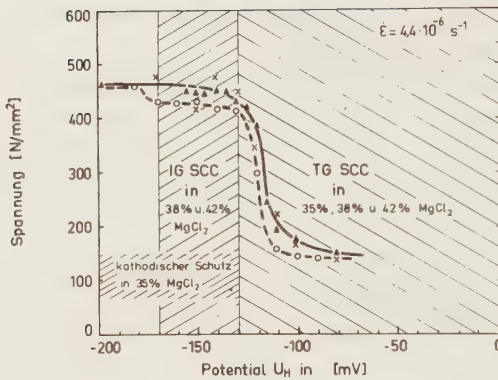


Abb. 40:

Einfluß des Elektrodenpotentials auf die SCC-Anfälligkeit in 35%-iger (▲), 38%-iger (○) und 42%-iger (x) MgCl_2 -Lösung

Die Abnahme der Festigkeitseigenschaften in der Hochlage bei 135 °C und 144 °C ist wohl die Folge einer Korrosionseinwirkung, sagt jedoch noch nichts über die Bruchmorphologie aus. Erst in Verbindung mit fraktographischen Untersuchungen im REM ist eine exakte Beurteilung des SCC-Verhaltens möglich (Abb. 41).

In 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120 °C weist der Kurvenverlauf auf abnehmende SCC-Empfindlichkeit mit abnehmendem Elektrodenpotential hin, wobei ausschließlich transkristalline Rißausbreitung erfolgt. TGSCC dominiert auch in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C bis -120 mV_H, darunter wird zusätzlich interkristalline Rißausbreitung beobachtet, deren Anteil bei noch negativerem Potential zunimmt, um im erweiterten SCC-Bereich schließlich zu überwiegen. Eine scharfe Trennung der Bereiche der beiden Brucharten ist aber nicht möglich, vielmehr erscheint der Übergang fließend. Rißbildung und Rißausbreitung sind, wie die Veränderung der Festigkeitseigenheiten aufzeigen, auf dem Bereich hoher Belastung beschränkt und setzen erst kurz vor dem Erreichen der im Elektrolyten zu erwartenden Bruchfestigkeit ein. Auch in der 42%-igen MgCl_2 -Lösung wird bei entsprechender Vorgabe des Elektrodenpotentials entweder transkristalline oder aber interkristalline Spannungsrißkorrosion beobachtet. Die Zunahme der transkristallinen Bruchanteile in außenstromlosen Versuchen bei höheren Temperaturen ist also offensichtlich nur auf die Verschiebung des freien Korrosions-

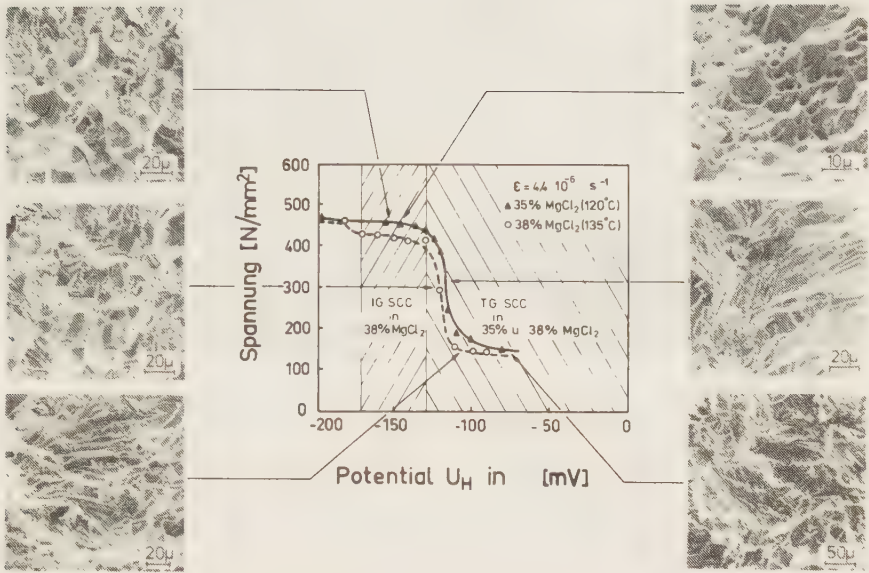


Abb. 41:

Einfluß des Elektrodenpotentials auf die SCC-Anfälligkeit und auf die Bruchmorphologie

potentials in diesen Lösungen zurückzuführen (vgl. 6.2.5.4). Einige wesentliche Merkmale des Bruches in diesem schmalen Potentialbereich von -130 mV_H bis -170 mV_H sollen nochmals anhand von REM-Untersuchungen klar herausgestellt werden. Das Einsetzen der Rißbildung erst bei sehr hohen Spannungen führt dazu, daß die Zugprobe nicht das typische spröde Reißen durch SCC zeigt, sondern daß konkurrierende Prozesse wie Einschnürung und Rißausbreitung nebeneinander auftreten (Abb. 42a+b). Die Bruchfläche gliedert sich also in interkristallinen und duktilen Bruch, wobei zusätzlich Längsrisse, d.h. Risse in Richtung der Hauptnormalspannung zu beobachten sind. Ähnliche Längsrisse bei SCC-Untersuchungen beschreiben bereits Herbsleb u.a., und zwar im Zusammenhang mit "Spannungsrißkorrosion im

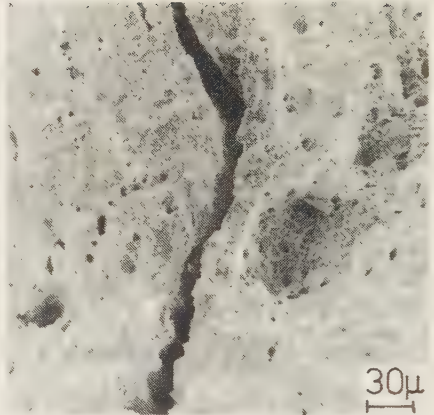
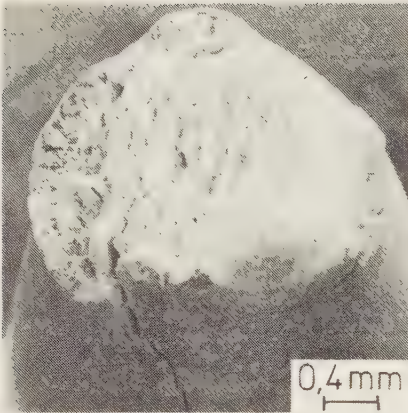


Abb. 42:

Sonderfall der interkristallinen Rißbildung, verbunden mit Rissen längs zur Zugrichtung

a) interkristalliner/duktiler Bruch mit erkennbarer Einschnürung und Längsriß

b) Ausschnitt: Längsriß in der duktilen Restbruchfläche

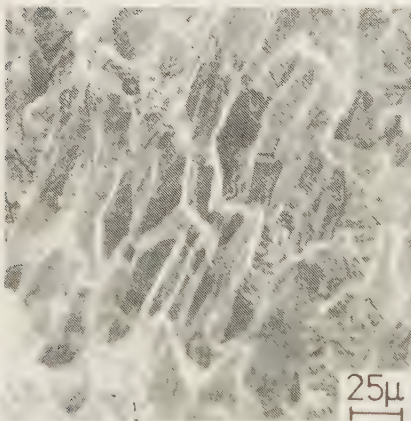


Abb. 43:

Bruchfläche von Längsrissen wie unter Abbildung 42

a) Interkristalliner Bruch im stark verformten Material mit transkristallinen Anteilen

b) Detail: langezogene Körner mit Gleitstufen

aktiven Zustand der Korrosion" (80, 81), ohne jedoch näher auf den Rißverlauf einzugehen. Erst nachträgliches mechanisches Spalten des mit Längsrissen behafteten Teils der Proben legt die Rißflanken frei und erlaubt eine fraktographische Beurteilung. Dabei wird deutlich, daß diese Längsrisse ebenfalls interkristallin verlaufen, aber im Gegensatz zu den sonst üblichen Querrissen bereits in Zugrichtung stark verformte Körner freilegen (Abb. 43a+b). Das bestätigt nochmals die Beobachtung, daß diese Art der Rißbildung erst in stark verformtem Material einsetzt, zu einem Zeitpunkt also, wenn an Kornflächen austretende Gleitstufen und sich kreuzende Gleitbänder auf massive Gleitvorgänge hindeuten.

6.2.5.6 Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C

Die bisherigen Ergebnisse machen deutlich, daß in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C abhängig vom Elektrodenpotential ein Übergang von transkristalliner zu interkristalliner Spannungsrißkorrosion erfolgt. Um zu untersuchen, ob ein Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Bruchmorphologie besteht, wurde bei konstanten Elektrodenpotentialen die Verformungsgeschwindigkeit variiert. Da, wie bereits gezeigt, der Übergang zum interkristallinen Reißen erst im Bereich des kritischen Grenzpotentials der klassischen TGSCC auftritt, ist es nicht verwunderlich, daß die Ergebnisse bei -100 mV_H und -120 mV_H denen der Messungen bei 120 °C sehr ähnlich sind, wobei bei -120 mV_H aber bereits deutlich interkristalline Bruchanteile zu erkennen sind (Abb. 44). Zusätzlich findet man jedoch noch bei -130 mV_H eine Abnahme der Bruchkennwerte, hervorgerufen durch vorwiegend interkristalline SCC. Da dieser Angriff, wie bereits beschrieben, erst unter erheblicher Verformung einsetzt und dann immer noch sehr langsam fortschreitet, setzen erst sehr langsame Dehngeschwindigkeiten die Bruchspannung erheblich herab. In allen Fällen bleiben über den gesamten Dehngeschwindigkeitsbereich die Risse je nach Potentialvorgabe transkristallin oder interkristallin orientiert. Ein Übergang von transkristallinem Reißen zu interkristallinem Reißen bei schnelleren Dehnraten (41) konnte nicht beobachtet werden.

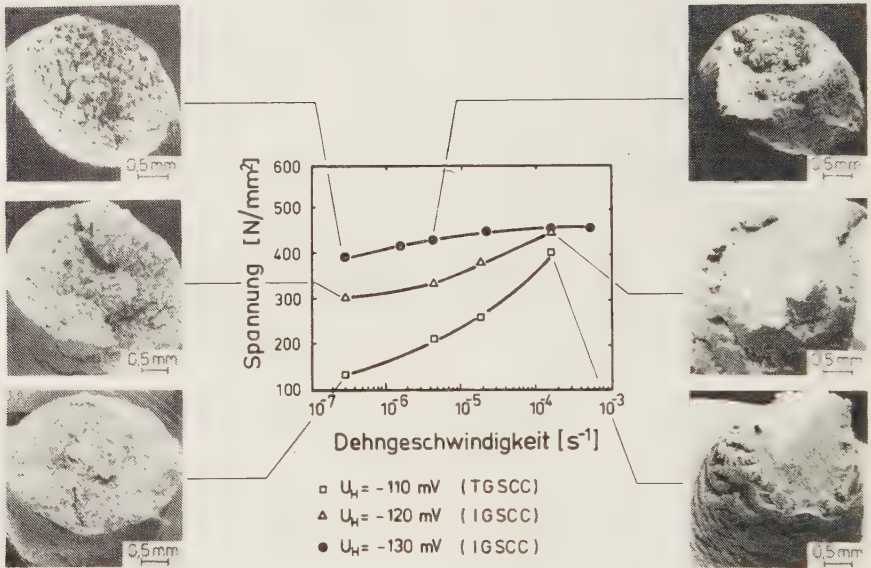


Abb. 44:

Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf das SCC-Verhalten und die Bruchmorphologie von lösungsgeglühtem X5 CrNi 18 9 bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen

6.2.5.7 Einfluß der Sensibilisierung auf die SCC-Anfälligkeit in Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit

Bereits in der Einleitung wurde angedeutet, daß die Spannungsrißkorrosion lösungsgeglühter austenitischer Cr-Ni-Stähle in MgCl_2 -Lösung lange Zeit als der klassische Fall der TGSCC schlechthin galt. Von IGSCC wird berichtet, aber beinahe ausschließlich im Zusammenhang mit anderen Elektrolyten, wobei sensibilisierten und somit IQC-empfindlichen Stählen eine verstärkte Anfälligkeit nachgesagt wird. Es lag also nahe zu überprüfen, ob eine Sensibilisierungsglühung im vorliegenden Fall der SCC in 38%-

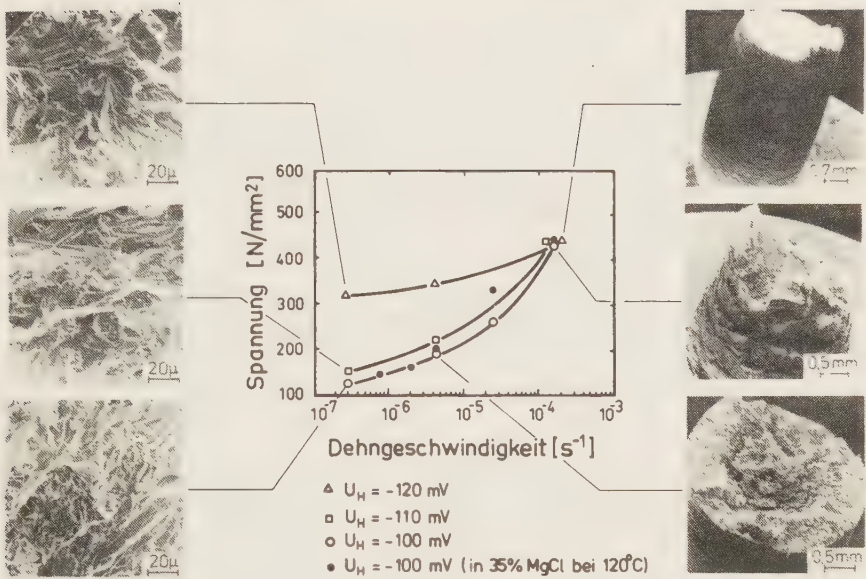


Abb. 45:

Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf das SCC-Verhalten und die Bruchmorphologie von sensibilisiertem X5 CrNi 18 9 bei unterschiedlichem Elektrodenpotentialen

iger MgCl₂-Lösung zu einer Verstärkung der interkristallinen Spannungsrißkorrosion führen würde. Deshalb wurden parallel zur Meßreihe in Abschnitt 6.2.5.6 ebenfalls potentiostatisch kontrollierte CERT-Experimente an bei 650 °C sensibilisierten Rundzugproben durchgeführt. Im Strauß- und Huey-Test neigt der sensibilisierte X5 CrNi 18 9 zu ausgeprägter interkristalliner Korrosion (IGC). Deshalb wird generell auch die IGSCC auf gerichtete Auflösung chromverarmter Säume entlang der Korngrenzen zurückgeführt. Im gesamten Potentialbereich der SCC in MgCl₂-Lösungen spielt die Auflösung entlang der Korngrenzen offensichtlich keine Rolle, da die Sensibilisierung im Gegenteil bewirkt, daß ausschließlich transkristalline Spannungsrißkorrosion beobachtet wird (Abb. 45).

6.2.6 Teilzusammenfassung 2

Die CERT-Methode ist, bei richtiger Anwendung, für die Spannungsrißkorrosionsprüfung von austenitischen Stählen in konzentrierten Chloridlösungen geeignet (132). Es ist jedoch in jeder Hinsicht vorteilhaft, wenn gleichzeitig die elektrochemischen Parameter durch eine potentiostatische Außenschaltung kontrolliert werden.

Bei mittleren Dehngeschwindigkeiten, also kurzer Versuchsdauer, kann die SCC-Empfindlichkeit exakt überprüft werden. In nahezu idealer Übereinstimmung mit Messungen unter konstanter Last liegt das untere kritische Grenzpotential, unterhalb dem keine SCC mehr auftritt, für den lösungsgeglühten Stahl X5 CrNi 18 9 in 35%-iger MgCl_2 -Lösung bei 120 °C bei -130 mV_H .

Darüber hinaus konnte das Auftreten von IGSCC in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C bestätigt werden, wobei allerdings anzumerken ist, daß bei außenstromlosen Messungen die Bruchkennwerte stärker herabgesetzt wurden als bei potentiostatischen Versuchen, wobei das freie Korrosionspotential zwar starken Schwankungen unterworfen war, aber meistens dem Übergangsbereich TGSCC/IGSCC zuzuordnen war. Dies bestätigen auch die fraktographischen Untersuchungen, da im außenstromlosen Fall mehr transkristalliner/interkristalliner Mischbruch zu beobachten war (siehe auch 128), wohingegen bei vorgegebenem Elektrodenpotential die Risse fast ausschließlich interkristallin verliefen.

Entgegen der naheliegenden Vermutung, daß zusätzliches Sensibilisieren des Werkstoffes die Anfälligkeit gegenüber IGSCC verstärkt, konnte in potentiostatischen Versuchen im gesamten untersuchten Potentialbereich kein interkristalliner Angriff festgestellt werden. Unbeeinflusst vom Elektrodenpotential und der Verformungsgeschwindigkeit wird ausschließlich TGSCC nachgewiesen.

6.2.7 Versuche mit konstanter Last in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C

Unter dem neuen Gesichtspunkt, daß in 38%-iger MgCl_2 -Lösung bei 135 °C bei Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit IGSCC auftrat, bot es sich an, diese besondere Anfälligkeit auch mit Versuchen unter konstanter Last zu überprüfen. Erste vororientierende außenstromlose Messungen zeigen, daß bei einer Nennspannung von 200 N/mm^2 die Proben in kurzer Zeit durch Spannungsrißkorrosion geschädigt werden. Diese ist ihrer Erscheinungsform nach der interkristallinen Spannungsrißkorrosion zuzuordnen, obwohl erhebliche transkristalline Anteile zu beobachten sind (Abb. 47a).

Der Vergleich der potentiostatischen Versuche bei 135°C in 38%-iger MgCl_2 -Lösung mit den Versuchen in Abschnitt 6.2.2.1 zur Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential macht deutlich, daß das Standzeitverhalten nahezu gleich ist, das untere kritische Grenzpotential eher zu positiveren Werten verschoben wird (Abb. 46). Genau wie bei Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit wird bei potentiostatischen Messungen im SCC-Bereich transkristalline Rißausbreitung beobachtet und erst im ansteigenden Ast der Kurve sind zur Probenmitte hin auch interkristalline Bruchanteile zu beobachten.

Auch die stufenweise Erhöhung der Spannung bis hin zu 400 N/mm^2 bzw. sofortige Belastung mit 400 N/mm^2 im Übergangsbereich immun/SCC-anfällig bei -120 mV_H führten nicht zum Bruch der Proben. Erst bei Erhöhung der Last auf 450 N/mm^2 (nahezu die Zugfestigkeit bei dieser Temperatur) begann sich die Probe erneut zu verformen. Nur in diesem Fall konnten bei potentiostatischen Messungen im Bereich der gleichzeitig entstehenden Einschnürung "Nester" mit ausschließlich interkristallinem Angriff beobachtet werden, also erst bei Bedingungen, die vermutlich auch ohne Elektrolyt zum Gewaltbruch durch die lokal auftretende Spannungsüberhöhung im Restquerschnitt geführt hätten (Abb. 47b).

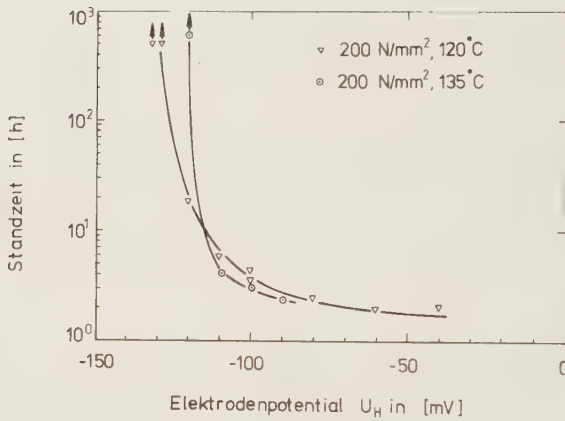


Abb. 46:

Abhängigkeit der Standzeit vom Elektrodenpotential in 35%-iger $MgCl_2$ -Lösung bei 120 °C und 38%-iger $MgCl_2$ -Lösung bei 135 °C

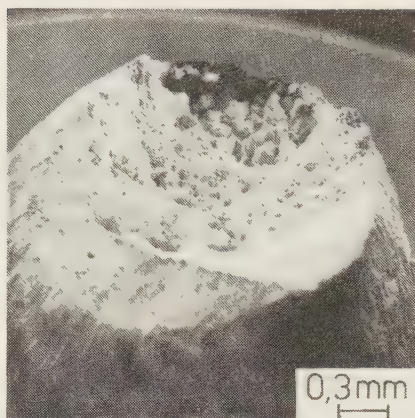
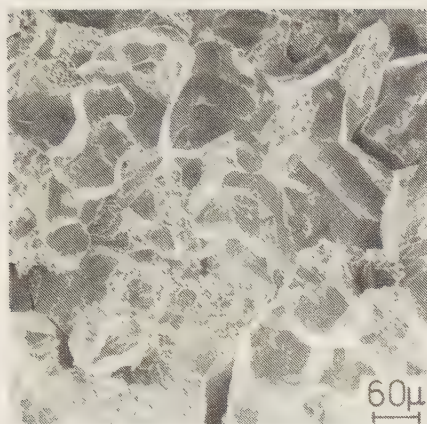


Abb. 47:

a) Interkristalliner spröder
Bruch durch SCC (außenstrom-
los)

b) Übersicht der Bruchfläche
bei $U_H = -120$ mV; duktil/
interkristallin

6.2.8 Untersuchungen zur Rißinkubation und Rißausbreitung

Weder die dem SCC-Experiment folgenden metallographischen noch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gaben genügend Aufschluß über die Startvorgänge der Spannungsrißkorrosion wie lokale Aktivierung und Rißkeimbildung. Die bisherigen Ergebnisse machen aber bereits deutlich, daß im gespannten Zustand neben der Gleitlinienauflösung auch Lochkorrosion unterhalb des Lochfraßpotentials zu beobachten ist und Lochfraßstellen in der Regel als Keime für die Rißbildung in Frage kommen. Schnelles Dehnen im Elektrolyten führt vermutlich zur Korrosion von Gleitsystemen. Da in-situ-Beobachtungen nur schwer durchzuführen sind, muß man entweder die Angriffsmorphologie an geeigneten, bereits durch SCC geschädigten Proben untersuchen, oder Versuchsbedingungen so vorgeben, daß der Startvorgang der Rißbildung erfaßt werden kann.

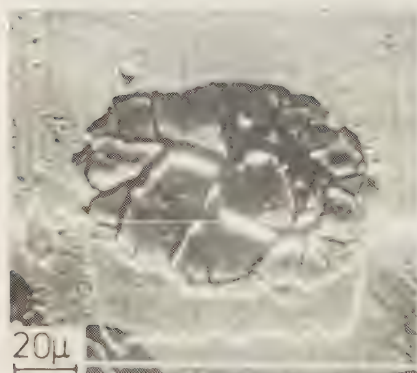
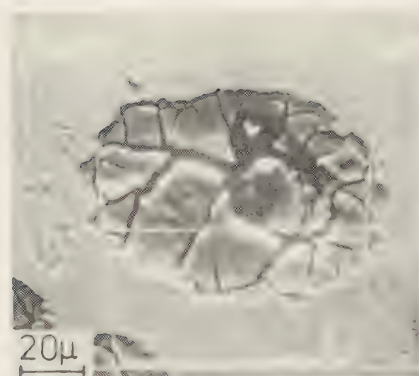


Abb. 48:

Elektronenstrahlmikroanalyse und entsprechende Element-Verteilungsbilder in Lochfraßstellen;
a) auf Fe; b) auf Ni; c) auf Cr

6.2.8.1 Korrosionserscheinungen an gespannten Zugproben nach dem Standzeitversuch

Hier werden Oberflächen von solchen Proben beschrieben, die durch Polarisierung in den Bereich der SCC bei konstanter Last geschädigt wurden. Solche Proben weisen, wie schon in Abschnitt 6.2.3.2 gezeigt, eine große Zahl von Sekundärrissen auf. Daneben entstehen auch unterhalb des Lochfraßpotentials Löcher, in deren Grund in vielen Fällen Risse zu wachsen beginnen (vgl. auch Abb. 27). Abhängig von der Versuchsdauer kann sich der Lochfraß flächenhaft ausbreiten. Genauere Untersuchungen solcher Lochfraßstellen (Abb. 48), insbesondere die Analyse im REM, beweisen, daß durch den Korrosionsangriff Eisen und Nickel aufgelöst werden, während die gefundene Zunahme der Chromintensität im Loch andeutet, daß ein chromreiches, rissiges Korrosionsprodukt zurückbleibt, allem Anschein nach ein Chromoxid. Aufgrund der Aufnahmen ist jedoch keine eindeutige Aussage möglich, ob diese Risse im Oxid bereits im Elektrolyten auftreten oder durch das Austrocknen eines "Korrosionsschwammes" erst an Luft entstehen. Der weitverbreitete Ausdruck Korrosionsschwamm ist jedoch irreführend, da gezeigt werden konnte, daß Korrosionsprodukte in Kerben und Löchern aufgrund ihres großen Volumens ein Metallgitter lokal aufreißen lassen (99,96). Weiter zeigt die Zunahme der Chromintensität, daß der Verlauf des Elektronenstrahls tatsächlich durch Konzentrationsunterschiede beeinflusst wird und nicht lediglich auf einem Topographieeffekt beruht.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei korrodierten Zonen entlang der feinen Haarrisse vor, die erst im REM als solche zu erkennen sind. Die Spur des Elektronenstrahls über die Wurzel eines Sekundärrisses zeigt, daß im Bereich des lokalen Korrosionsangriffs die Eisen- und Nickelkonzentration gegen Null geht, während sich Chrom wiederum anreichert (Abb. 49). Sowohl die Lochkorrosion als auch die der Ribentstehung vorgelagerte Korrosionsreaktion sind zu diesem Zeitpunkt der Beobachtung soweit fortgeschritten, daß der mikroskopische Startvorgang einsetzender lokaler Korrosion wiederum noch nicht erfaßt werden kann. Der Gedanke liegt nahe, einige Versuche nach einer bestimmten Versuchszeit abbrechen, oder z.B. dann zu beenden, wenn lokal einsetzende Gas-

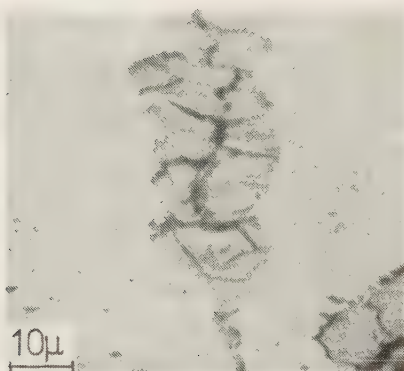
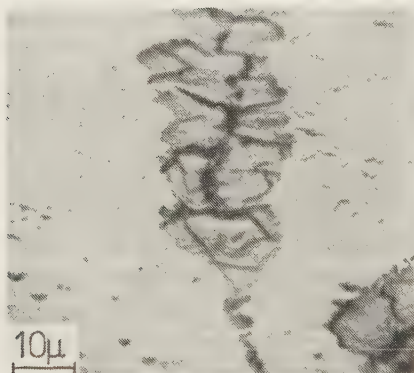


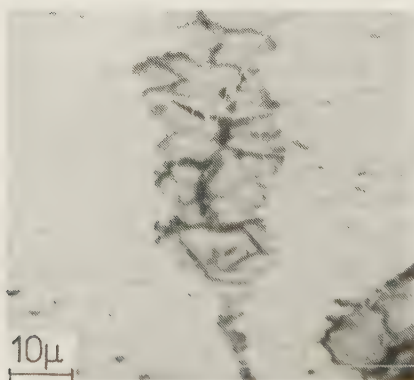
Abb. 49:

Elektronenstrahlmikroana-
lyse über die Wurzel eines
Sekundärrisses hinweg

a) auf Fe



b) auf Ni



c) auf Cr

blasenbildung als Indiz für einen örtlich ablaufenden Korrosionsvorgang beobachtet wird. Oberflächliche Anrisse und Lochkorrosion an vorzeitig ausgebauten Standzeitproben verdeutlichen aber, daß auch in diesem Stadium die eigentlich interessanten Startvorgänge überfahren wurden.

6.2.8.2 Lochfraß und Gleitlinienkorrosion bei Versuchen mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit

Bei Versuchen mit konstanter Last muß stets von bereits vorhandenen Rissen auf die vorgelagerte Form des lokalen Angriffs geschlossen werden. Beim Zugversuch im Elektrolyten sprechen die Meßgrößen auch auf Startvorgänge der SCC an.

So hat die CERT-Methode gezeigt, daß die lokale Aktivierung der Probenoberfläche - beim potentiostatischen Messen gekennzeichnet durch einen steilen Stromanstieg - bei einem geeigneten Elektrodenpotential erst im Bereich der Streckgrenze erfolgt. Unterbricht man nun einen Zugversuch einmal im rein elastischen Bereich und zum anderen im Streckgrenzenbereich (Abb. 50) gerade dann, wenn der bis dahin kathodische Summenstrom plötzlich steil ins Anodische steigt, dann gibt eine sofortige REM-Untersuchung Antwort auf einige offene Fragen.

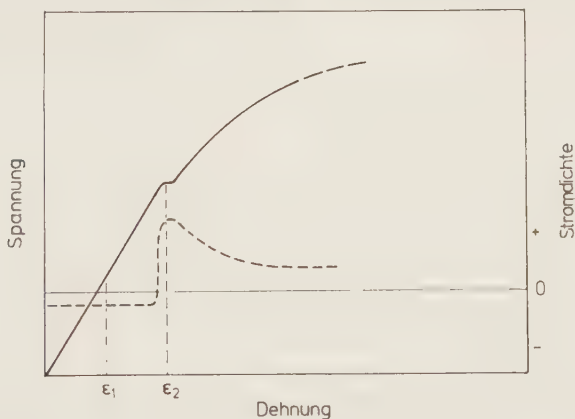


Abb. 50:

Verlauf der Stromdichte während eines Zugversuches im Elektrolyten (schematisch)

Elastisches Dehnen bis ϵ_1 - das kann bei sehr langsamen Zugversuchen eine Haltezeit von mehreren Stunden bedeuten - führt ganz vereinzelt zu Lochkorrosion. Andeutungsweise zeigt Abb. 51a die lokale Zerstörung des Passivfilms, während Abb. 51b bereits das Stadium mikroskopischen Lochfraßes erkennen läßt, der in seiner Erscheinungsform dem bereits beschriebenen flächenhaften Korrosionsangriff gleicht. Der Beitrag der aktiven Korrosion in diesen Löchern ist noch nicht durch einen Anstieg des Summenstroms nachzuweisen.

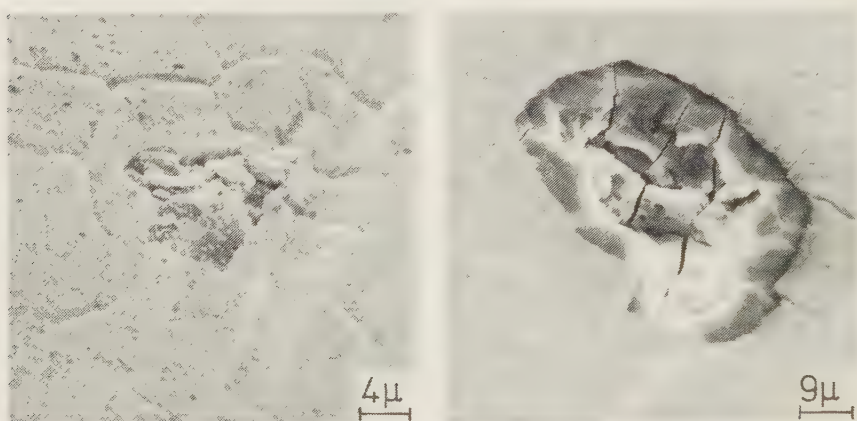


Abb. 51a und b:

Stadium beginnender und fortgeschrittener Lochkorrosion bei elastischer Verformung im Hooke'schen Bereich (z.B. ϵ_1)

Das Einsetzen lokaler plastischer Verformung beim Dehnen bis ϵ_2 macht sich in der beschriebenen Weise im Strom-Zeit-Verlauf bemerkbar. Nur ein sofortiger Ausbau der Versuchsproben bei Beginn des steilen Stromanstiegs liefert Bilder, die eindrucksvoll den beginnenden Angriff längs aktiver Gleitsysteme im Korn zeigen (Abb. 52a-c).

Unterschiedliche Kornorientierung und sich schneidende Gleitsysteme führen bald zu einem Netzwerk korrodierter Bereiche. Da sich dieser mikroskopische Angriff nicht nur in die Tiefe, sondern auch flächig ausbreitet, wäre auch hier das Anfangs-

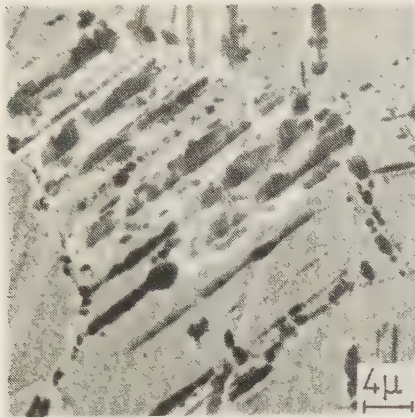
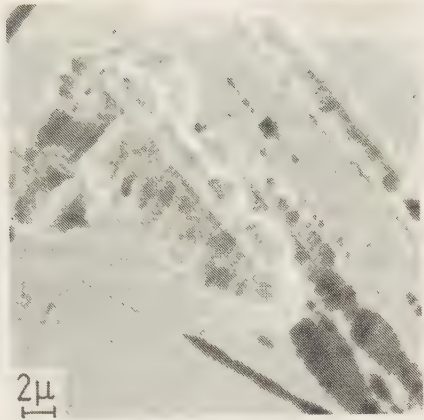


Abb. 52 a bis c:

Unterschiedliche Erscheinungsformen der Gleitlinienkorrosion nach Erreichen der Streckgrenze

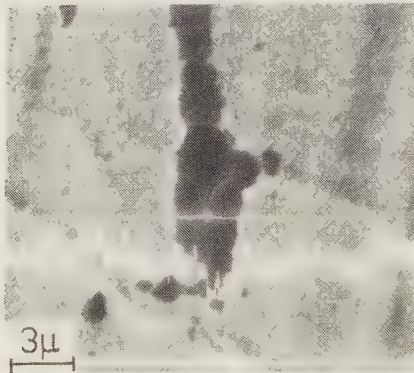
stadium der Korrosion kurze Zeit später in der Weise überdeckt, wie bei Standzeitexperimenten bereits beschrieben. Die Spur des Elektronenstrahls über eine korrodierte Gleitlinie hinweg deutet bereits an, was eine Punktanalyse im Ausgangsmaterial und in der korrodierten Zone bestätigt. Auch im Stadium der Gleitlinienkorrosion gehen Eisen und Nickel in Lösung, während sich Chrom in Form von Chromoxid anreichert (Abb. 53). Dieses Korrosionsprodukt, das ebenfalls im Zusammenhang mit Rissen und Löchern gefunden wurde, kann aber auch aus den korrodierten Bereichen herausgelöst werden (vgl. Abb. 52c) und legt kerbartige Korrosionsnarben längs Gleitlinien frei.



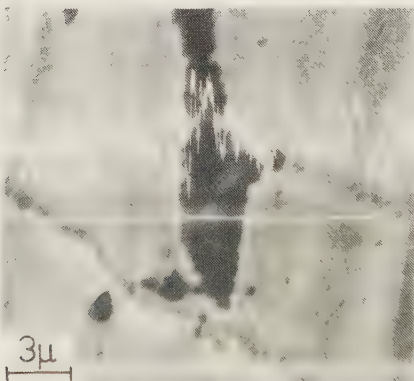
Abb. 53:

Elektronenstrahlmikroanalyse
über eine korrodierte Gleit-
linie hinweg

a) auf Fe



b) auf Ni



c) auf Cr

Ausgehend von diesem Korrosionsangriff ist transkristalline und interkristalline Rißausbreitung möglich, wobei nach den vorliegenden Ergebnissen über Mechanismen des Rißfortschritts nur Vermutungen angestellt werden können. Für die in der Diskussion vorgeschlagenen Mechanismen erscheint es dennoch nützlich, einige wesentliche Details der unterschiedlichen Bruchformen zu dokumentieren: Die Bruchflächen der spröde durch TGSCC gebrochenen Proben sind bis auf eine linienförmige Profilierung glatt. Wegen der verschiedenen Orientierung der Körner spricht man von einer facettenartigen Profilierung der Bruchfläche (83).

Innerhalb der einzelnen Körner sind die Bruchflächen an Gleitebenen orientiert (Abb. 54).

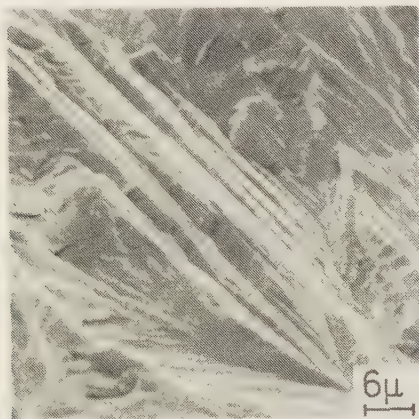


Abb. 54:

Fasriger Bruch entlang
Gleitlinien in einem
Korn

In guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen zur Rißinkubation, die zeigen, daß im Anfangsstadium nur Gleitlinien, aber keine Korngrenzen angegriffen werden, ist auch bei der IGSCC der erste Anriß stets intrakristallin, um erst am nächsten Korn längs Korngrenzen weiterzulaufen (Abb. 55).

Höhere Auflösung im REM zeigt, daß es sich bei den freigelegten Korngrenzen nicht um glatte Bruchflächen handelt, sondern daß insbesondere bei stark verformten Proben an den Kornflächen austretende Gleitstufen diese unterschiedlich stark profilieren (Abb. 56a+b).

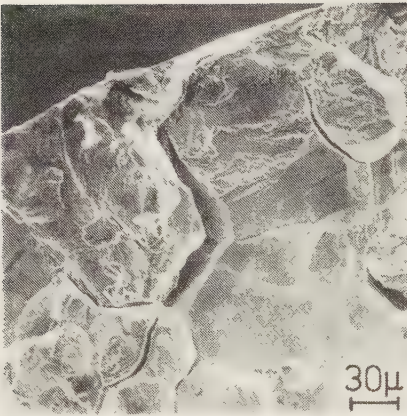


Abb. 55:

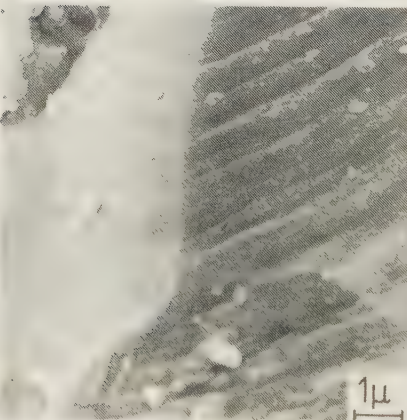
Übergang von intrakristallinem Anriß zu IGSCC



Abb. 56:

Details des interkristallinen Rißverlaufs

- a) Kornflächen mit Stufen von ausgetretenen Gleitlinien



- b) Kornflächen von stark verformten Körnern

7. Diskussion

7.1 Vergleichende Betrachtung der Versuche unter konstanter Last und konstanter Verformungsgeschwindigkeit

Für die Praxis interessiert in erster Linie die Abhängigkeit der SCC-Empfindlichkeit eines Werkstoffes vom Elektrodenpotential, um dadurch die Grenzen seiner Einsatzmöglichkeiten festzulegen und Schäden zu vermeiden. Die eigenen Untersuchungen zum Einfluß des Potentials auf die Standzeit (Vergleichsführung I; Belastung in Elektrolyten) weisen ein unteres Grenzpotential aus, unterhalb dem keine SCC mehr auftritt und decken sich so mit älteren Messungen anderer Autoren (22, 76, 84). Die Lage des Grenzpotentials spricht sehr empfindlich auf Änderungen in der Elektrolytzusammensetzung an, wobei aber die unterste Grenze von -130 mV_H nicht unterschritten wird. Für rein elastisch gespannte Proben liegt das kritische Grenzpotential nur 20 mV positiver, so daß es nicht sinnvoll erscheint, in diesen Grenzen noch ein zugspannungsabhängiges Grenzpotential im Sinne von Brauns und Ternes anzugeben (22), sondern dann nur noch zwischen elastisch und plastisch verformten Proben zu unterscheiden.

Dieser Befund wird unterstützt durch potentiostatische Versuche zur Existenz einer unteren Grenzspannung, unterhalb der SCC überhaupt ausbleibt. Falls die Ursache der Rißentstehung allein in der lokalen Zerstörung des schützenden Passivfilms infolge von Abgleitprozessen zu suchen wäre, sollte Spannungsrißkorrosion unterhalb der im Warmzugversuch ermittelten Streckgrenze ausbleiben. Für das Auftreten von Lochkorrosion kann jedoch angenommen werden, daß offensichtlich sehr niedrige Nennspannungen genügen, um vorhandene Rißkeime, und zu solchen ist die Aneinanderreihung von Korrosionslöchern zu zählen, weiter wachsen zu lassen. Darüber hinaus zeigen die Versuche bei Belastung oberhalb der Streckgrenze, daß die Rißhäufigkeit dann stark zunimmt, wenn die Verformung so weit fortgeschritten ist, daß die Korrosion abgeglittener Bereiche die Rißkeime über Körner hinweg zusammenwachsen läßt und schließlich ein "Netzwerk" von Rissen die Probe überzieht. Dies bedeutet also, daß zwei einander ähnliche

Korrosionserscheinungen, nämlich Lochfraß und Korrosion entlang Gleitlinien rißauslösend wirken können. Hervorzuheben ist, daß die Lochkorrosion nicht an Gleitung gebunden ist und die Gleitlinienkorrosion ihrer Erscheinungsform nach nicht mit den Vorstellungen des slip-step-dissolution-Modells erklärt werden kann.

Die in Versuchsführung II (mit Vorverformung an Luft) durchgeführte Trennung der Belastungsphase vom eigentlichen SCC-Versuch macht deutlich, daß Spannungsrißkorrosion auch dann auftritt, wenn in der Probe nach vorangegangener plastischer Verformung keine makroskopisch meßbaren Verformungsprozesse mehr ablaufen. Wie bereits im Falle von elastisch gespannten Proben ist also auch bei plastischer Verformung die nach der Verfestigung wirksame mechanische Spannung ausreichend für das Auftreten von SCC. Somit werden ähnliche Experimente von Stichel (68) und Herbsleb u.a. (78) bestätigt. Der Schluß aber, daß Prozesse der plastischen Verformung bei der SCC austenitischer Cr-Ni-Stähle keine Rolle spielen, kann aus dieser Beobachtung nicht gezogen werden. Falls nämlich Risse im Material vorhanden sind, führt eine örtliche Überhöhung der außen angelegten Nennspannung zu elastischen Verformungsprozessen an der Rißspitze, die einer experimentellen Erfassung nur schwer zugänglich sind.

Die CERT-Methode hat als schärfste Prüfbedingung ihre eigenständige Bedeutung, da durch sie in jedem Fall eine vorhandene SCC-Anfälligkeit eines Werkstoffes entdeckt werden kann. Für den klassischen Fall der transkristallinen Spannungsrißkorrosion in $MgCl_2$ -Lösungen zeigen die eigenen vergleichenden Experimente (siehe Kap. 6.2.2.1 und 6.2.5.2), daß unterschiedliche Prüfverfahren zum gleichen Ergebnis führen wenn definierte elektrochemische Bedingungen vorgegeben werden können. So findet man beide Male gute Übereinstimmung hinsichtlich der Lage des Grenzpotentials für SCC. Auch Rißbildung und Bruchmorphologie sind dann für Proben der beiden Versuchsarten annähernd gleich. Bei den sehr langsamen Balkenabzugsgeschwindigkeiten der Prüfmaschine erfolgt durch die dann vergleichbar schnelle Rißausbreitung im Medium der Bruch noch im Bereich der elastischen Geraden, also vor Er-

reichen der Streckgrenze von rißfreien Proben. Kennzeichnend sind demnach auch verformungslose Brüche, wobei sich die Bruchmorphologie nicht der von Proben unterscheidet, die rein elastisch gespannt waren. Es treten in beiden Fällen nur wenige Sekundärrisse auf, da sich der Angriff auf den ersten kerbartigen Anriß konzentriert. Wegen der einfachen Probengeometrie war es nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen vorgegebener Verformungsgeschwindigkeit der Probe und der Rißöffnungsgeschwindigkeit herzustellen. Deshalb kann nur vermutet werden, daß die bekannt hohen Rißgeschwindigkeiten ($\approx 10^{-5}$ mm/s) in kurzer Zeit zum spröden Reißen der Probe noch beim Durchfahren des elastischen Bereiches führen.

Die Anwendung der CERT-Methode bei der serienmäßigen SCC-Prüfung austenitischer Cr-Ni-Stähle wird sich immer danach richten, welche Aussagen die gewonnenen Ergebnisse machen sollen: Will man das laboratoriumsmäßige Prüfen auf Bauteile in der Praxis übertragen, so werden sich Versuche mit konstanter Last und mit ihnen sehr lange Versuchszeiten nicht vermeiden lassen. Lautet die Fragestellung dagegen, allgemein die Anfälligkeit eines SCC-Systems zu untersuchen, so hat die CERT-Methode unbestreitbare Vorteile. So können, wie auch die Untersuchungen am 18-9-Cr-Ni-Stahl zeigen, bereits Versuche mit schnellen Verformungsgeschwindigkeiten diesbezüglich erste Anhaltspunkte liefern. Diese zunächst orientierenden Kurzzeit-Messungen können mit langsamen Dehngeschwindigkeiten bestätigt und vervollständigt werden. Es läßt sich also in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum, wie Fälle aus jüngerer Vergangenheit beweisen, das SCC-Verhalten eines Werkstoffes erfassen (32, 33, 85, 86).

Bereits angesprochene nichtklassische Systeme der SCC, d.h. Rißausbreitung nur bei endlichen Dehngeschwindigkeiten, wie sie z.B. durch niedrigfrequente Lastwechsel auch in der Praxis auftreten kann, wurden mit Hilfe der CERT-Methode überhaupt erst aufgedeckt (33, 87).

Zudem ist es auch bei der SCC austenitischer Stähle gerade der CERT-Methode zuzuschreiben, daß eingefahrene Vorstellungen über Bruchmechanismen, die sich meist an den Erscheinungsformen der Rißausbreitung orientieren, in einem anderen Licht erscheinen.

Lange Zeit galt die SCC lösungsgeglühter austenitischer Cr-Ni-Stähle in $MgCl_2$ -Lösung als klassischer Fall des ausschließlich transkristallinen Reißens. Er wurde auch als scheinbar bestuntersuchter Fall vorwiegend bei der Erstellung von Modellen zur SCC der Stähle herangezogen. Dem stehen aber die noch unübersichtlichen Untersuchungen zur TGSCC und IGSCC austenitischer Stähle in Laugen und hochreinen Wässern bei hohen Temperaturen und Drücken gegenüber. Diese Erscheinungsformen der SCC, insbesondere das interkristalline Reißen von Stählen nach einer Wärmebehandlung wie die Sensibilisierung (36 - 39, 91 - 94) in diesen Medien, ist nicht Gegenstand dieser Betrachtungen. Es muß jedoch klar herausgestellt werden, daß IGSCC nicht an die oben genannten Medien gebunden ist, sondern auch in $MgCl_2$ -Lösungen gefunden werden kann. Die Ergebnisse der CERT-Experimente in den Kapiteln 6.2.5.4 und 6.2.5.5 bestätigen das eindeutig. Sie zeigen außerdem, daß dieses von der klassischen SCC abweichende Verhalten nicht durch unterschiedliche Verformungsgeschwindigkeiten (34, 40, 41) oder, wie von Okada (42) angenommen, durch erhöhte Molybdänzusätze in den Stählen hervorgerufen wird. Das Beispiel X5 CrNi 18 9 macht deutlich, daß es unabhängig von Verformung und Legierungszusammensetzung nur auf die Lage des Elektrodenpotentials ankommt. Der klassische Bereich der TGSCC bleibt dabei unverändert, zudem ist unterhalb des bekannten unteren Grenzpotentials, jedoch weit nach Überschreiten der Streckgrenze, IGSCC zu beobachten. Der Übergang von TGSCC zu IGSCC erscheint aber fließend, d.h., daß im Übergangsbereich beide Bruchformen, unterschiedlich stark ausgeprägt, gleichzeitig vorliegen können.

Die bisherige Diskussion weist somit die Unabhängigkeit der Erscheinungsformen des Bruches vom aggressiven Medium nach. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Vermutung naheliegend, daß es sich sowohl bei der TGSCC als auch der IGSCC austenitischer Cr-Ni-Stähle im Grunde um ein und denselben mechanistischen Vorgang beim Bruch handelt und das von Fall zu Fall unterschiedliche Erscheinungsbild nur den vielfältigen Versuchsparametern zuzuschreiben ist.

Betreibt man "Werkstoffprüfung im Elektrolyten" - dazu sind die üblichen Versuche mit konstanter Last und konstanter Verformungsgeschwindigkeit zu zählen - kann der eigentliche Bruchmechanismus nicht erfaßt werden. Bisher stehen dafür Hypothesen zum Bruchvorgang, wie sie in der Einleitung diskutiert wurden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse soll nun versucht werden, ausgehend vom allgemein akzeptierten slip-step-dissolution-Modell, einige Vorstellungen zum Schadensablauf präziser zu formulieren.

7.2 Lokaler Korrosionsangriff als Startvorgang der Spannungsrißkorrosion

Nach DIN 50900 versteht man unter Spannungsrißkorrosion - stark verallgemeinert - die Entstehung und Ausbreitung von Rissen unter gleichzeitiger Einwirkung von Korrosion und mechanischen Zugspannungen. In Wirklichkeit wird versucht, mit dem Begriff SCC einen äußerst komplizierten und vielfältigen Schadensvorgang zu erfassen, der von elektrochemischen, metallphysikalischen und mechanischen Einflußgrößen bestimmt wird.

Deshalb erscheint auch des slip-step-dissolution-Modell zu stark vereinfacht, insbesondere wenn es gilt, sowohl transkristalline als auch interkristalline Spannungsrißkorrosion, und den Übergang von einer Bruchart in die andere während des Bruchereignisses zu erklären. Die beim Bruch ablaufenden Vorgänge spalten sich zumindest in zwei Teilprozesse auf: Die Rißentstehung und die Rißausbreitung.

Der Startvorgang der SCC austenitischer Cr-Ni-Stähle in $MgCl_2$ -Lösungen stellt einen lokalisierten elektrochemischen Auflösungsprozess dar. Darüber liegen einstimmige Aussagen vor (2, 8, 12, 24, 27). Wenn dies auch nicht in allen Fällen am Erscheinungsbild des Bruches erkennbar ist, zeigen jedoch Analysen des Versuchselektrolyten, daß anodische Metallauflösung stattgefunden hat (95). Außerdem lassen sich Versuchsbedingungen vorgeben (vgl. Kap. 6.2.2.3), bei denen massive Korrosion und deutlich sichtbare Korrosionsprodukte die Art der Angriffsform dokumentieren.

Elastisch gespannte Proben weisen typische Erscheinungsformen von Lochfraß auf - eine Form der Korrosion, die bei elektrochemischen Messungen im gleichen Potentialbereich bei ungespannten Proben noch nicht auftritt. Die REM-Untersuchungen zur Lochmorphologie deuten darauf hin, daß ein lokaler Chlorionendurchbruch durch die Passivschicht zum Eindringen des Elektrolyten führt und so eine abgeschlossene Korrosionszelle entsteht ("occluded corrosion cell" nach Jones) (96). Das Zusammenwachsen solcher Korrosionslöcher führt zu den beschriebenen Haarrissen, die von korrodierten Zonen umrahmt werden (vgl. Kap. 6.2.8.1). Die Elektronenstrahlmikroanalyse zeigt, daß sich in diesen Zonen, wie ebenfalls von Jones (96) vermutet, eine oxidische Chromphase anreichert (siehe auch 24) und es sich nicht wie u.a. angedeutet, um metallisches Chrom in der Matrix handelt (97). Diese lokalisierte Form des Angriffs wird noch verstärkt, wenn bei plastischer Verformung eine Aktivierung der Probenoberfläche entlang abgeglittener Bereiche erfolgt. Oberflächenuntersuchungen nach dem Bruch zeigen, daß sehr viele Anrisse die Probe so dicht überziehen, daß das Aussehen der korrodierten Zonen entlang der Rißflanken kaum noch von gleichmäßig abtragender Korrosion unterschieden werden kann. Der Lochkorrosion kann also ein weiterer lokaler Korrosionsvorgang überlagert sein, der durch plastische Verformung hervorgerufen wird.

Anschaulich wird dies in Kap. 6.2.8.2 dokumentiert. Dort gelang es, im Experiment die der Rißenstehung vorgelagerte Gleitlinienkorrosion zu erfassen. Das Fließen des polykristallinen Werkstoffs im Bereich der Streckgrenze erfolgt aufgrund mikroskopischer Gleitvorgänge im Korn, wobei die sofort einsetzende Korrosion die unterschiedliche Orientierung der dabei beteiligten Gleitsysteme deutlich macht. Die schützende Passivschicht auf den chemisch beständigen Stählen kann also durch aktive Metallauflösung an frisch entstandenen Gleitstufen zerstört werden.

Diese sicherlich eng mit der Rißenstehung verbundene Korrosionsreaktion ist ihrer Erscheinungsform nach nur schwer mit den Vorstellungen des slip-step-dissolution-Modells in Einklang zu bringen. Gerichtete Auflösung, d.h. die Erzeugung eines scharfen Rißkeimes aufgrund alternierender Abgleitung und Metallauflösung konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht gefunden werden.

Beim Vergleich mit der beschriebenen Lochkorrosion elastisch gespannter Proben ist es wahrscheinlicher, daß es sich bei der Gleitlinienkorrosion um MikroloCHFraß (micropitting) handelt. Denn ähnlich wie in Arbeiten von Silcock und Swann (24) sowie Hänninen u.a. (97, 98), die bei der Gleitlinienkorrosion von einem "Korrosionsschwamm" (corrosion sponge) berichten, wird wiederum das bereits beschriebene chromreiche Korrosionsprodukt beobachtet.

Bei Beobachtungen des Lochfraßes im SCC-Experiment an Fe -25 Cr -20 Ni Einkristallen (99) wurde festgestellt, daß die Korrosionsprodukte im Loch aufgrund ihres größeren Volumens zu lokaler Gitterverzerrung führen und sogar das lokale Aufreißen des Metallgitters bewirken können.

Anhand dieser Ergebnisse und eigener Versuche läßt sich die Vorstellung stützen, daß Lochfraß allein Spannungsrißkorrosion an elastisch gespannten Proben auslösen kann. Das Aufreißen des Metallgitters erfolgt zunächst ungerichtet, d.h. mikroskopische Verformungsvorgänge bewirken in erster Linie den Übergang von Korrosionslöchern zu Korrosionskerben. Die Überlagerung der von außen angelegten Zugspannung wird natürlich die senkrecht zur Zugrichtung orientierten Rißkeime bevorzugt wachsen lassen. Erst anschließend erfolgt gerichtete Rißausbreitung infolge der wirkenden Zugspannungen. Der postulierte MikroloCHFraß auf Gleitlinien nach plastischer Verformung beschleunigt dann naturgemäß den Vorgang der Rißentstehung.

Das alles steht auch in Einklang mit der allgemein akzeptierten Meinung, daß bei Standzeitexperimenten die Reißzeit, also die Phase der Rißausbreitung, weitgehend gleich bleibt, während die sogenannte Inkubationsphase im wesentlichen die Änderung in der Standzeit hervorruft (88, 100). Die Inkubationsphase dürfte aber eng mit der Kinetik der Repassivierung, also dem Ausheilen einer lokalen Zerstörung des schützenden Passivfilms verbunden sein. So konnte im Kap. 6.2.5.2 gezeigt werden, daß Verformung mit konstanter Dehngeschwindigkeit, was fortwährende Abgleitvorgänge bedeutet, nicht zwangsläufig zu einer Aktivierung der Probe führen muß. Unterschiede im Repassivierungsverhalten werdender Po-

tentialabhängigkeit der Passivschichtbildung zugeschrieben (101, 102, 103). Somit ist es denkbar, daß nur in einem bestimmten Potentialbereich die Migration von Chlorionen an gestörten Stellen zu Lochfraß und Mikrolochfraß längs Gleitlinien führt.

Inwieweit eine gerichtete elektrochemische Auflösung oder aber mikroskopische Verformung zunächst bestimmte Gitterbereiche aufreißen läßt, konnte nicht restlos geklärt werden. Anodische Metallauflösung muß aber nicht unbedingt gerichtet erfolgen, wenn man annimmt, daß die gleichzeitig ablaufende kathodische Teilreaktion genügend Wasserstoff freisetzt, um eine lokale Versprödung hervorzurufen. Dieser sogenannte Korrosionswasserstoff kann in der aus kathodischen Belastungsexperimenten bekannten Weise wirken (43-45), nämlich bevorzugt an gestörten Gitterstellen adsorbiert werden und durch die lokalen Spannungen im Gitter Verformung bis hin zum Aufreißen entlang Gleitlinien bewirken (Abb. 57a).

7.3 Beobachtungen zur Rißausbreitung

Die eigentliche Rißausbreitung konnte, wie bereits angedeutet, im Experiment nicht verfolgt werden. Es liegen wohl aus neuerer Zeit Untersuchungen vor, die mit Hilfe von TEM und HVEM bisher nicht zugängliche Stadien der Rißausbreitung erfassen wollten (99, 104-106). Ihre Aussagen erschöpfen sich aber auch darin, daß sich die Rißentstehung an kristallographischen Gleitebenen orientiert und die Rißausbreitung schließlich ausgezeichneten Gleitebenen folgt. Daß es sich dabei um einen elektrochemischen Auflösungsprozeß handelt, wird ohne direkten Beweis angenommen. Das kristallographisch orientierte Rißwachstum wurde aber bereits durch fraktographische Auswertung von Bruchflächen nachgewiesen (105, 107), welche zusätzlich eindrucksvoll das unterschiedliche Erscheinungsbild der SCC dokumentieren.

Nach eigenen Untersuchungen ist sprödes SCC-Verhalten nur dann zu beobachten, wenn das Rißwachstum eines Einzelrisses ungehindert durch Sekundärrißbildung abläuft. Die Bedingungen dafür sind annähernd dann erfüllt, wenn bei elastisch gespannten Proben

oder aber sehr langsamer Verformungsgeschwindigkeit nur wenige Rißkeime entstehen, von denen ein einzelner bevorzugt wächst. Plastische Verformung oder entsprechend schnelle Verformungsgeschwindigkeiten führen dagegen zu einer großen Zahl von Anrissen durch Zusammenwachsen von korrodierten Gleitlinien. Nach dem slip-step-dissolution Modell sollte durch die verstärkte Betätigung von Gleitsystemen auch schnelle Rißausbreitung möglich sein. Nach dem fraktographischen Befund führt die plastische Verformung aber nicht zu beschleunigtem Rißwachstum, sondern dazu, daß sich der Riß abstumpft. Kerbartig aufgeweitete Risse und verstärkte ungerichtete Auflösung sind die Folge. Demgegenüber erfolgt die Rißausbreitung im elastischen Bereich ohne erkennbare Korrosion und makroskopisch verformungslos. Dieser spröde Bruch ist aber an Bedingungen geknüpft, die nur schwer durch alleinige alternierende Abgleitung/Metallauflösung erklärt werden können. Erschwerend kommt hinzu, daß beim Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Reißen dieses Modell gänzlich versagt. Eine erweiterte Vorstellung der bisherigen Modelle, die neben dem Kriterium für Sprödbbruch auch Gefüge- und mikrostrukturelle Eigenschaften von austenitischen Stählen berücksichtigt, soll im folgenden dargelegt werden.

7.4 Modellvorstellung zur SCC

Die vorliegende Modellvorstellung wurde entwickelt, um das vielfältige Erscheinungsbild der SCC von austenitischen Fe-Cr-Ni-Legierungen, speziell von austenitischen Cr-Ni-Stählen, beschreiben zu können und darüber hinaus mögliche Parallelen zur Wasserstoffversprödung aufzuzeigen.

Ausgangspunkt sind zunächst einmal Messungen zur SCC-Rißausbreitung an Fe 18 Cr 14 Ni-Einkristallen (108). Hierbei wird der Versuch unternommen, das von Neumann (109) entwickelte Modell der Ermüdungsrißausbreitung durch alternierende Abgleitung (coarse slip model) auf einsinnige Beanspruchung bei SCC-Experimenten zu übertragen. Eine infinitesimale Rißausbreitung (Δa) ergibt sich dabei als Summe des mechanischen Rißfortschritts

($\Delta a_{\text{duk.}}$) durch Abgleitung und des korrosiven Rißfortschritts durch elektrochemische Auflösung ($\Delta a_{\text{Korr.}}$) der Gleitstufen.

$$\Delta a = \Delta a_{\text{duk.}} + \Delta a_{\text{Korr.}} \quad (4)$$

Angeichts der nahezu parallelen Rißflanken bei für SCC typische Risse wird klar, daß dabei $a_{\text{Korr}} \gg a_{\text{duk.}}$ ist. Dies fordert eine streng gerichtete Metallauflösung, die bisher noch nicht direkt nachgewiesen werden konnte und aufgrund der Gleitlinienkorrosion in ihrem Anfangsstadium auch nicht sehr wahrscheinlich ist.

Die Voraussetzungen für spröden Bruch sind aber dann gegeben, wenn man den im Rißgrund aufgrund der Korrosionsreaktion entstehenden Korrosionswasserstoff in den Schadensmechanismus mit einbezieht. Zieht man Parallelen zu Zugversuchen im Elektrolyten an austenitischen und ferritischen Stählen bei kathodischer Wasserstoffabscheidung, bei denen der Wasserstoff nicht zu H_2 rekombiniert, sondern ins Metall eindringt und zur Rißbildung entlang Gleitebenen führt (43, 44, 110, 111), so erscheint die lokale Versprödung der Spitze eines SCC-Risses durchaus möglich. Wenn man für die Rißausbreitung Δa ansetzt,

$$\Delta a = \Delta a_{\text{duk.}} + \Delta a_{\text{Korr.}} + \Delta a_{\text{spröd}} \quad (5)$$

(I) (II) (III)

dann kann die elektrochemische Auflösung ungerichtet erfolgen. Die unterschiedlichen Erscheinungsformen des SCC-Bruches können somit bei vorgegebenen Versuchsparametern wie Belastung oder Elektrodenpotential wie folgt gedeutet werden. Bei starken Verformungen bzw. schnellen Verformungsgeschwindigkeiten und gleichzeitiger massiver Metallauflösung überwiegen die rißöffnenden Vorgänge (I + II). Bei nahezu sprödem Bruch von elastisch gespannten Proben dürfte an der Rißspitze annähernd der Fall von ebener Dehnung vorliegen. Dann sind dort die Gleitmerkmale durch Schubspannungen unter 45° zur Rißebe gegeben, während im Bereich hinter der Rißspitze die hohen Spannungen durch die Fließbehinderung bei dreiaxsigem Zug nicht abgebaut werden können (108, 112). Da die Wasserstofflöslichkeit massiv durch eine angelegte Span-

nung erhöht wird (113), wird der Korrosionswasserstoff bevorzugt in den Bereich hinter der Rißspitze eindiffundieren (114, 115). Die Herabsetzung der Trennfestigkeit σ_0 des gestörten Gitters ($(\sigma_0)_{\text{gestört}} < \sigma_0$) führt zu sprödem Bruch mit Rißflanken nahezu entlang Ebenen minimaler Trennfestigkeit (Anteil III überwiegt). Für die transkristalline Rißausbreitung im polykristallinen Material ist es wichtig, daß die plastische Zone an der Rißspitze ins benachbarte Korn laufen kann. Bedenkt man die gute Verformbarkeit von Austeniten, dann sollte ein Versetzungsaufstau an Korngrenzen durch Bewegung von Versetzung im benachbarten Korn relaxieren und so der postulierte Rißausbreitungsmechanismus ablaufen können (Abb. 57b).

Da für den untersuchten Stahl X5 CrNi 18 9 im lösungsgeglühten Zustand die Auflösung chromverarmter Säume längs Korngrenzen nicht in Frage kommt (vgl. Kap. 6.2.5.5 - 6.2.5.7), scheidet bei der IGSCC diese Form des elektrochemischen Auflösungsmechanismus aus. Eine Erklärung des Schadensablaufes ist dagegen mit der erweiterten Vorstellung zum Bruchvorgang möglich. IGSCC tritt, wie gezeigt werden konnte, erst im Bereich hoher mechanischer Zugspannungen auf, wenn wiederum Korrosion von Gleitlinien als Startvorgang einen intrakristallinen Anriß initiiert hat. Für den weiteren Rißfortschritt muß jetzt jedoch beachtet werden, daß der wachsende Riß nicht nur von lokaler Verformung begleitet wird, sondern sich im bereits makroskopisch stark verformten Werkstoff ausbreiten muß. Diese gleichzeitige Verformung in den unterschiedlich orientierten Körnern bewirkt, daß sich entlang einer Korngrenze von beiden Seiten Versetzungen aufstauen und sich die Gleitebenen verfestigen. Einerseits führt dies dazu, daß eine Relaxation über Korngrenzen hinweg nicht mehr so leicht erfolgt; somit wird die Bildung von Mikroporen an Korngrenzen erleichtert (116, 117). Zum anderen ergibt sich eine Spannungsüberhöhung an Korngrenzen, die dazu führt, daß diese als ausgesprochene Wasserstoffsenken wirken. Der wachsende Riß pflanzt sich beim Auftreffen auf eine Korngrenze ausschließlich interkristallin fort, da die Trennfestigkeit $(\sigma_0)_{\text{KG}}$ der geschwächten Korngrenzen noch weiter herabgesetzt wird (Abb. 57c). Die nach diesem Modell an Korngrenzen austretenden Gleitstufen können bei fraktographischen

Untersuchungen auch tatsächlich beobachtet werden (vgl. Abb. 56a+b), wobei einschränkend gesagt werden muß, daß ihr Auftreten stark vom Winkel zwischen Gleitebene und anliegender Zugspannung abhängig ist.

Das Auftreten von transkristallin gescherten Körnern in sonst interkristallinen Bruchflächen ist nach dieser Vorstellung bei guter Orientierung von Ebenen minimaler Trennfestigkeit zur Rißausbreitungsrichtung möglich.

Eine weitere Bestätigung für den vorgestellten Mechanismus liefert ebenfalls der Sonderfall der IGSCC. Denn für die interkristallinen Längsrisse, genauer die Risse längs der Zugrichtung entlang bereits stark verformter langezogener Körner, ist Spannungsrißkorrosion nur als wasserstoffinduziertes Reißen entlang Korngrenzen minimaler Trennfestigkeit (σ_0)_{KG} denkbar.

Letztlich sind die erstaunlichen Parallelen im Erscheinungsbild des Bruches (118,119,137) bei SCC und HE ein weiteres Indiz dafür, das es sich bei dem Schadensmechanismus um einen ähnlich garteten Vorgang handelt.

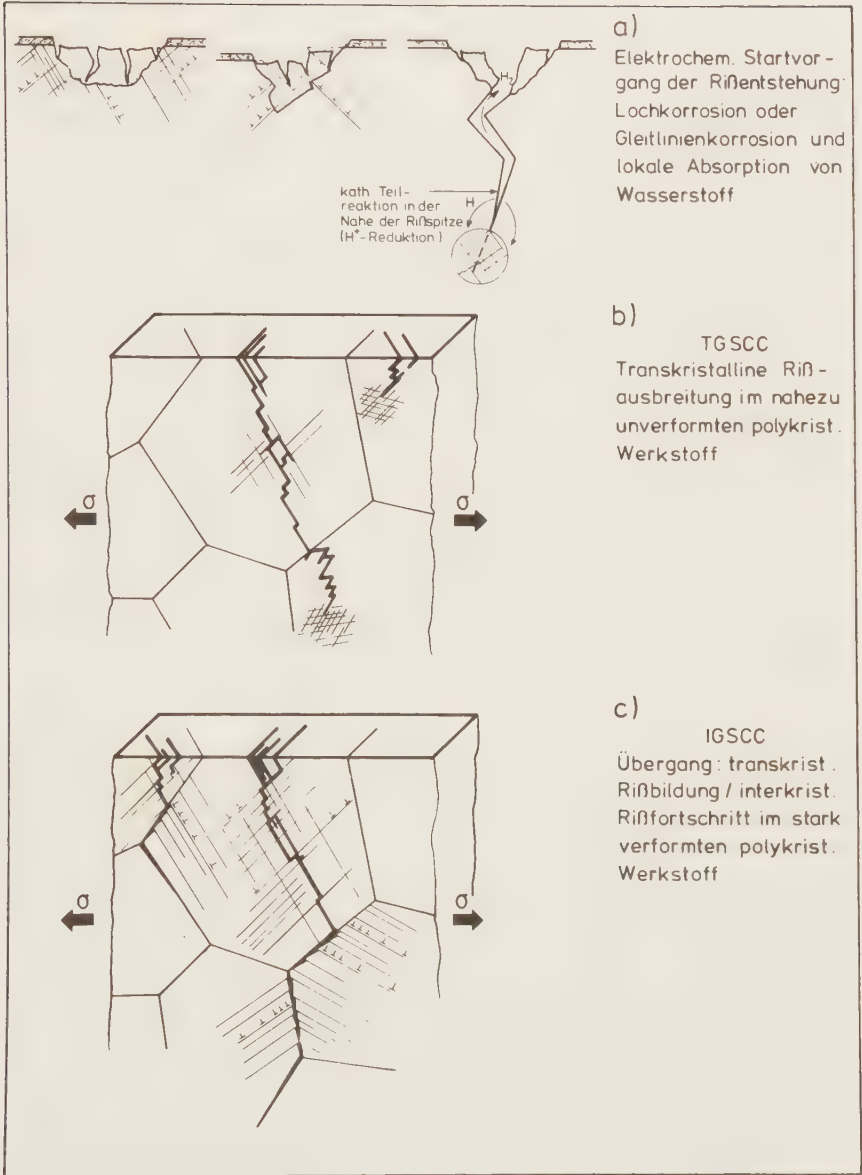


Abb. 57:

Erweitertes Modell zur Spannungsrißkorrosion

8. Anhang

8.1 Konsequenzen für weiterführende Untersuchungen

In dieser Arbeit wurden zur Spannungsrißkorrosionsprüfung von austenitischen Stählen Prüfverfahren angewendet, die das SCC-Verhalten vollständig erfassen und beschreiben können und somit dem Anwender in der Praxis die möglichen Einsatzbedingungen vorgeben. Die systematische Verbesserung, insbesondere der austenitischen Cr-Ni-Stähle, ist nicht zuletzt auf solche seit langem durchgeführte Untersuchungen zurückzuführen.

Darüber hinaus ist es jedoch an der Zeit, durch neu entwickelte Prüfverfahren auch den zugrundeliegenden Schadensmechanismus genauer zu studieren. Dabei ist daran gedacht, bruchmechanisch orientierte Untersuchungsmethoden gezielt zur Erfassung der Rißausbreitung einzusetzen. In der SCC-Prüfung waren bruchmechanische Methoden bisher auf Werkstoffe beschränkt, die wegen ihrer hohen Festigkeit bei vertretbaren Probenabmessungen die Bedingungen der linear-elastischen Bruchmechanik erfüllen. Bei austenitischen Stählen würde nach der Faustformel für die Probendimensionierung, die sich im wesentlichen nach dem Verhältnis $(K_{IC}/\sigma_Y)^2$ richtet, die Probengröße den Rahmen herkömmlicher Prüfeinrichtungen sprengen.

Geht man aber davon aus, daß im Zusammenhang mit der SCC nicht die kritische Spannungsintensität für unterkritische Rißausbreitung interessieren, so können bei den bekannt niedrigen zur Rißauslösung nötigen Spannungen vernünftige Probenabmessungen gewählt werden (90). Erste Versuche in dieser Art (89, 90, 120-122), vor allem Untersuchungen von Speidel (90), deuten an, daß mit bruchmechanischen Methoden aussagekräftige Ergebnisse zu gewinnen sind. Bei DCB-Proben (DCB = double cantilever beam) kann bei geeigneter Meßeinrichtung kontrolliertes Rißwachstum eines Einzelrisses mit exakt geführten Versuchsparametern erfolgen. Dann sollte es möglich sein, aufgrund einer Energiebilanz

auf das eigentlich schädigende Agens beim Rißfortschritt zu schließen.

Für unterkritisches Rißwachstum gilt schematisch ein Zusammenhang zwischen der Reißgeschwindigkeit v ($v = da/dt$) und der Spannungsintensität K (123), der auf drei Bereiche hindeutet, wobei Bereich I und II für die SCC-Prüfung interessieren:

Bereich I: v ist von K abhängig;

Bereich II: v ist von K unabhängig

und durchläuft ein Plateau.

Da gerade die Prüfung der SCC in $MgCl_2$ -Lösungen bei erhöhten Temperaturen erfolgt, erscheint es wesentlich, daß sich für die Temperaturabhängigkeit von v (123, 124) schreiben läßt:

$$\text{Bereich I} \quad v = A \cdot \exp \frac{(-Q_I + BK)}{RT} \quad \begin{array}{l} A, B, C = \text{Konstanten} \\ Q_I, Q_{II} = \text{Aktivierungs-} \\ \text{energie} \end{array} \quad (6)$$

$$\text{Bereich II} \quad v = D \cdot \exp \frac{(-Q_{II})}{RT} \quad (7)$$

Aus diesen Gleichungen sind Schlüsse über die Aktivierungsenergien abzuleiten, die neue Anhaltspunkte über den Schadensmechanismus liefern könnten. Denn im Bereich I wird die Reißgeschwindigkeit offensichtlich durch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Werkstoff und aggressivem Medium bestimmt. Dagegen hat im Bereich II, da das Korrosionsmedium der laufenden Rißspitze folgen muß, also vom Antransport der reagierenden Spezies begrenzt wird, die äußere Belastung keinen Einfluß. Unter diesen Gesichtspunkten wäre die Verträglichkeit der gängigen Modell zur SCC mit den gewonnenen Versuchsergebnissen zu diskutieren.

Da sowohl K_{IC} als auch I_{KSCC} instabile Rißausbreitung kennzeichnen und die Energiebilanz bei spontaner Rißausbreitung lautet:

$$G_{IC} = 2\gamma + \gamma_{PZ} \quad \text{mit } G = \frac{K^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (8)$$

$$G_{ISCC} = 2\gamma + \gamma_{PZ} + \Delta\gamma \quad (9)$$

wobei G_{IC} bzw. G_{ISCC} die kritische Rißverlängerungskraft und γ die spezifische Oberflächenenergie darstellen. Der zusätzliche Term γ_{PZ} soll andeuten, daß insbesondere bei metallischen Werkstoffen (125, 126) der bei der Rißausbreitung freiwerdende Teil der elastischen Energie nicht nur zur Schaffung neuer Oberflächen, sondern im erheblichen Maße zur Bildung der plastischen Zone an der Rißspitze verbraucht wird. Die Herabsetzung der kritischen Spannungsintensität respektive der kritischen Rißverlängerungskraft, geschrieben als Differenz

$$\Delta G_I = G_{IC} - G_{ISCC} \quad (10)$$

dürfte im wesentlichen in Form der Erniedrigung der spezifischen Oberflächenenergie um $\Delta\gamma$ erfolgen. Ob es sich dabei um einen elektrochemischen Prozeß handelt oder aber die Trennfestigkeit des Metallgitters durch gelösten Wasserstoff herabgesetzt wird, könnte dann letztendlich durch vergleichende Experimente geklärt werden.

Abschließend muß noch erwähnt werden, daß es, wie keine andere Methode, die bruchmechanischen Untersuchungen ermöglichen, von Spannungsrißkorrosion zu Schwingungsrißkorrosion überzugehen und dabei auch noch zwischen echter Korrosionsermüdung (True Corrosion Fatigue) und Spannungskorrosionsermüdung (Stress Corrosion Fatigue) zu unterscheiden (133, 134).

8.2 Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Bruchkenngrößen

Der Zugversuch im Elektrolyten (CERT) liefert als Ergebnis ein Last-Verlängerungsdiagramm, woraus man durch Umzeichnung eine σ - ϵ -Kurve erhält. An dieser kann man den Einfluß unterschiedlicher Dehngeschwindigkeiten ablesen. Zur Charakterisierung der SCC-Anfälligkeit haben sich demnach Bruchkenngrößen wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Brucheinschnürung und Bruchenergie bewährt. Im einzelnen ist jedoch zu prüfen, welche dieser Größen die SCC-Anfälligkeit am besten beschreibt. Im Falle der Bruchenergie wird üblicherweise das Verhältnis der Bruchenergie im Elektrolyten zu der an Luft aufgetragen:

$$E_F = \frac{E_{\text{Elektr.}}}{E_{\text{Luft}}} \quad (11)$$

Als Maß für die SCC dient somit ein dimensionsloser Faktor zwischen 0 und 1, wobei 0 maximale und 1 minimale SCC-Anfälligkeit bedeuten.

Im übrigen führt ein etwas anderes Vorgehen zu den selben Ergebnissen. Bei einer Aufteilung der Bruchflächen in SCC-Bruch (A_{SCC}) und duktilen Restbruch ($A_{\text{duk.}}$) läßt sich nach Abe u.a. (127) ein SCC-Index definieren:

$$I_{\text{SCC}} = \frac{A_{\text{SCC}}}{A_{\text{duk.}}} \quad (12)$$

Mit der Angabe dieses SCC-Index läßt sich das SCC-Verhalten ebenfalls beschreiben.

Für das eigene Versuchssystem des 18 Cr-9 Ni-Stahls in MgCl_2 -Lösung konnte gezeigt werden, daß alle ausgewerteten Bruchparameter in der selben Weise auf SCC ansprechen und somit als Maß für SCC-Anfälligkeit herangezogen werden können (Abb. 58). Beim Umzeichnen des Belastungs-Verlängerungsdiagramms in eine σ - ϵ -Kurve über einen Plotter wurden die unterschiedlichen Bruchenergien in N/mm^2 bestimmt, und, wie beschrieben, die dimensionslosen Verhältniszahlen aufgetragen.

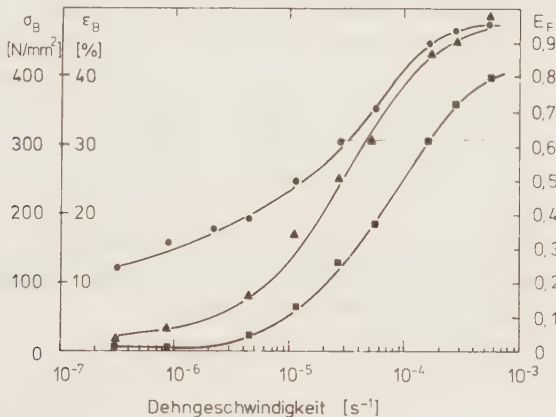


Abb. 58:

Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Bruchwerte (Bruchwerte als Maß für die SCC-Anfälligkeit ■ E_F ; ▲ ϵ_B ; ● σ_B)

8.3 Zu den Messungen bei höher konzentrierten Lösungen und negativen Elektrodenpotentialen

Im Kapitel 6.2.2.5 wurde bereits kurz auf die Meßprobleme in den höher konzentrierten MgCl_2 -Lösungen hingewiesen. Diese traten im Rahmen der üblichen SCC-Prüfung nicht auf, wenn man berücksichtigt, wie kurz die Standzeiten in MgCl_2 -Lösungen meist sind. Dann kann die Elektrolytzusammensetzung problemlos konstant gehalten werden. Schwierigkeiten traten jedoch dann auf, wenn die Messungen am Rande des SCC-anfälligen Bereichs Versuchszeiten > 100 Stunden bedingten. In allen drei Versuchslösungen liegt dann bei Elektrodenpotentialen, bei denen eine ständige, wenn auch geringe Wasserstoffentwicklung an der Meßelektrode zu Deckschichtbildung durch eine Fällungsreaktion aus der Lösung führt, die von der Wandalkalisierung der Meßelektrode herrührt (nach Stichel (68) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Die entsprechend anodische Polarisation der Pt-Gegenelektrode führt andererseits dazu, daß Platin komplex in Lösung gehen kann.

Schließlich kommt hinzu, daß heiße MgCl_2 -Lösungen auch die verwendeten Glaszellen, wenn auch minimal, angreift.

Während der langen Versuchszeiten werden sowohl das gelöste Platin als auch Silizium aus dem Glas in die basische Deckschicht der Meßelektrode eingelagert (siehe Edax-Analyse, Abb. 59a+b). Diese Deckschichtenbildung ist nur in dem Potentialbereich unterhalb des kritischen Grenzpotentials für TGSCC zu finden. Da diese Abscheidungsverfahren aus dem Elektrolyten nicht zu kontrollieren waren, traten im genannte Potentialbereich vereinzelt erhebliche Schwankungen in den durch SCC beeinflussten Bruchparametern auf.

Daß die aus dem Glasgefäß ausgelösten Elemente keinen Einfluß auf den Schadensablauf nehmen, wird angenommen, da Messungen in Teflonzellen analoge Ergebnisse lieferten.

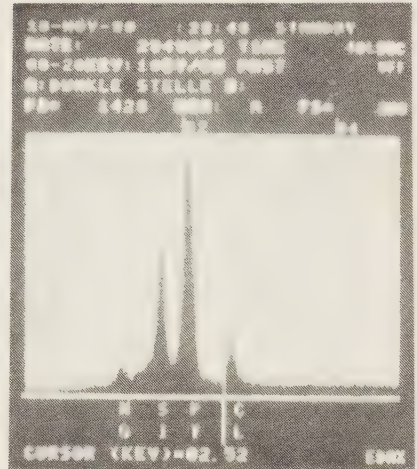
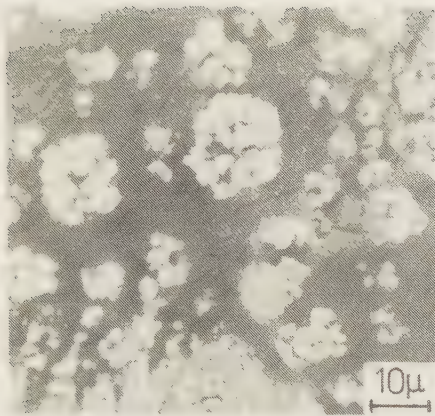


Abb. 58 a und b:

a) REM-Aufnahme der Deckschicht; b) Edax-Analyse der Deckschicht

Literaturverzeichnis

- 1) H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1979
- 2) Proc. Conference Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbus 1967 (R.W. Staehle, A.J. Forty, D. van Roogan, editors) NACE Houston 1969
- 3) A.W. Thompson in: "Hydrogen in Metals" (I.M. Bernstein, A.W. Thompson, editors), Metals Park 1974 American Society of Metals
- 4) M. Kowaka u. H. Fujikawa, Sumitomo Search 7 (1972) 10
- 5) A.J. Sedricks, J. Inst. Met. 101 (1973) 225
- 6) D.V. Neff, T.E. Mitchell, A.R. Troiano, Trans. ASM, 20 (1969) 858
- 7) J.E. Truman u. E. Perry, Brit. Corr. J. 1 (1966) 60
- 8) "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys" (R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc Cright u. J.E. Slater, editors) NACE, Houston 1977
- 9) H. Kohl, Radex-Rundschau (1965) 606
- 10) A.W. Loginow u. J.F. Bates, Corrosion 25 (1969) 15
- 11) J.S. Armijo, Corrosion 24 (1968) 25
- 12) M. Kawaka u. H. Fujikawa in: "Localized Corrosion" (R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Krueger u. A. Argrawal, editors) NACE Houston 1974
- 13) J.W. Pugh and J.D. Nisbet, Trans. AIME 188 (1950) 268
- 14) Schaeffler-Diagramm
- 15) B. Strauss, H. Schottky u. J. Hinüber, Z. ang. all. Chemie 188 (1930) 309
- 16) E.C. Bain, R.H. Aborn u. J.B. Rutherford, Trans. Am. Soc. Steel Treat. 21 (1933) 481
- 17) R. Stickler u. A. Vinckier, Trans. ASM 54 (1961) 362
- 18) K.T. Aust, J.S. Armijo u. J.H. Westbrook: ibid. 59 (1966) 544
- 19) R.W. Staehle in: {8}
- 20) R.M. Latanision u. H. Opperhauser Jr., Met. Trans. 5A (1974) 483
- 21) M.L. Holzworth u. M.R. Louthan Jr., Corrosion 24 (1968) 110
- 22) E. Brauns u. H. Ternes, Werkstoffe u. Korrosion 19 (1968) 1
- 23) H. Spähn u. H. Steinhoff, Werkstoffe u. Korrosion 20 (1969) 733
- 24) J.M. Silcock u. P.R. Swann in: Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Metals (P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, editors) The Metals Society, London 1977
- 25) E.G. Coleman, D. Weinstein u. W. Rostocker, Acta. Met. 9 (1961) 491
- 26) A.W. Thompson u. I.M. Bernstein, Rev. Coat. Corr. 2 (1975) 5
- 27) "Proc. Fifth Int. Congr. Metallic Corrosion", Tokyo, 1972, Published by the NACE, Houston 1974
- 28) G. Herbsleb u. W. Schwenk, Werkstoffe u. Korrosion 21 (1970) 1
- 29) M. Henthorne u. R.N. Parkins in: Proc. 3rd Int. Congr. Met. Corr., Band II, MIR Publishers, 1969
- 30) Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain Rate Technique (G. Ugiansky u. J.H. Payer, editors) ASTM STP 665, Baltimore 1979
- 31) G. Herbsleb, R. Pöpperling u. W. Schwenk, 3R International 13 (1974)
- 32) K.J. Kessler u. E. Wendler-Kalsch, Werkstoffe u. Korrosion 28 (1977) 78

- 33) H. Buhl, Werkstoffe u. Korrosion 29 (1978) 725
- 34) F. Stalder u. D.J. Duquette, Corrosion 33 (1977) 67
- 35) G. Herbsleb, R. Pöpperling u. W. Schwenk, Werkstoffe u. Korrosion 29 (1978) 165
- 36) M. Hishida, H. Nakada, Corrosion 33 (1977) 332
- 37) M.J. Povich, Corrosion 34 (1978) 162
- 38) B. Roseberg u. A. Rosengren, Corrosion Science 20 (1980) 301
- 39) P.A. Andresen u. D.J. Duquette, Corrosion Science 20 (1980) 211
- 40) K. Hashimoto, Corrosion 31 (1975) 398
- 41) M. Takano in {27}
- 42) H. Okada, Y. Hosoi u. S. Abe in {27}
- 43) J. Böse, K.J. Kessler u. H. Kaesche, Posterschau, DGM-Hauptversammlung, Berlin 1980
- 44) H. Hänninen, T. Hakkarainen, Met. Trans. 10A (1979) 1196
- 45) A.J. West u. M.R. Louthan Jr., Met. Trans. 10A (1979) 1675
- 46) A. Kochendörfer, Z. Metallkde. 62 (1971) 1
- 47) H.-J. Engell u. M.O. Speidel, Werkstoffe u. Korrosion 20 (1969) 281
- 48) H.W. Pickering u. P.R. Swann, Corrosion 19 (1963) 373t
- 49) J.M. West u. L. Fairman, Brit. Corr. J. (1966) 67
- 50) J.M. West in: Electrodeposition and Corrosion Processes, New York, Van Nostrand 1965
- 51) M.R. Louthan Jr., G.R. Caskey Jr., J.A. Donovan u. D.E. Rawl Jr., Mater. Sci. Eng. 10 (1972) 357
- 52) A.P. Miodownik in {8}
- 53) H. Okada, Y. Hosoi u. S. Abe, Corrosion 26 (1970) 183
- 54) K. Ernst, Studienarbeit Erlangen 1978
- 55) R.J. Asaro, A.J. West u. W.A. Tiller in {8}
- 56) M.L. Metha u. J. Burke, Corrosion 31 (1975) 108
- 57) I.M. Bernstein, R. Garber u. G.M. Pressouvre in: "Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials" (I.M. Bernstein, editor) Mat. Soc. of AIME 1976
- 58) R.D. Mc Cright in: {8}
- 59) D. Eliezer, P.G. Chakrapani, C.J. Altstetter u. E.N. Pugh, Met. Trans. 10A (1979) 935
- 60) C.E. Edeleanu in: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement (W.D. Robertson, editor) Wiley 1956
- 61) S.S. Birley u. D. Tromans, Corrosion 27 (1971) 63
- 62) P.R. Rhodes, Corrosion 25 (1969) 462
- 63) J. Burke, A. Jickels, P. Maulik u. M.L. Metha in: {57}
- 64) A. Wessel, Dissertation Universität Hannover 1978
- 65) T.P. Hoar u. J.G. Hines, J. Iron Steel Inst. 182 (1956) 12
- 66) T.P. Hoar u. J.G. Hines, J. Iron Steel Inst. 184 (1958) 166
- 67) H. Ternes, Dissertation, Techn. Hochschule Clausthal 1963
- 68) W. Stichel, Werkstoffe u. Korrosion 26 (1975) 537
- 69) H. Tischner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1978
- 70) Corrosion of Stainless Steels (A. John Sedricks, editor) The Electrochem. Soc. Princeton 1979
- 71) Ch. Hahin, R.M. Stoss, B.H. Nelson, P.J. Reucroft, Corrosion 32 (1976) 229
- 72) M. Ueda, T. Sunami, H. Abo u. T. Muta, 16. Korrosionstagung, Kyoto, Japan 1969
- 73) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte u. Funktionen, Lösungsgleichgewichte

- 74) W.K. Perschke u. S.K. Kalimin, Shurnal Chim. Promyshlennosti 9 (1932) 16
- 75) B. Ilschner: Hochtemperatur-Plastizität, Springer-Verlag Berlin 1973
- 76) F. Schreiber, Dissertation, TH Stuttgart
- 77) H.U. Borgstedt, I. Michel, St. Müller, G. Wittig, Werkstoffe u. Korrosion 22 (1971) 121
- 78) G. Herbsleb, R. Pöpperling, Werkstoffe u. Korrosion 11 (1978) 732
- 79) M. Smialowski, J. Kostanski, Corrosion Science 19 (1979) 1019
- 80) G. Herbsleb, B. Pfeiffer, H. Ternes, Werkstoffe u. Korrosion 30 (1979) 322
- 81) G. Herbsleb, B. Pfeiffer, H. Ternes, Werkstoffe u. Korrosion 30 (1979) 1
- 82) G. Vogt, Werkstoffe u. Korrosion 29 (1978) 721
- 83) W. Dahl: Grundlagen der Festigkeits- u. Bruchverhaltens, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1974
- 84) H.H. Uhlig u. E. Cook, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 173
- 85) W.R. Middleton, Brit. Corr. J. 8 (1973) 62
- 86) J.G. Parker u. W.G. Pearce, Corrosion 30 (1974) 18
- 87) W. Schwenk, Werkstoffe u. Korrosion 29 (1978) 740
- 88) K. Sugimoto, K. Takahashi, Y. Sawada, Trans. JIM 19 (1978) 422
- 89) B. Eremias, V.A. Maricev, Werkstoffe u. Korrosion 30 (1979) 511
- 90) M.O. Speidel, Corrosion 33 (1977) 199
- 91) D.A. Vermilyea: Corrosion 29 (1973) 442
- 92) W.F. Savage, D.J. Duquette: Met. Trans. 10A (1979) 1429
- 93) J.R. Cels: Corrosion 34 (1978) 198
- 94) S. Szklarska-Smialowska, G. Cragolino: Corrosion 36 (1980) 653
- 95) M. Rockel, R.W. Staehle in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys (J.C. Scully, editor) Brüssel 1971
- 96) R.L. Jones: Corrosion 31 (1975) 424
- 97) H.E. Hänninen in: Mechanisms of Environmental Sensitive Cracking of Materials (P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, editors) The Metals Society, London 1971
- 98) J.A. Honkasalo, H.E. Hänninen in: Mechanisms of Environmental Sensitive Cracking of Materials (P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, editors) The Metals Society, London 1971
- 99) M.Ahlers, E. Riecke: Corrosion Science 18 (1978) 21
- 100) Z. Szklarska-Smialowska, J. Gust: Corrosion Science 19 (1979) 753
- 101) Z. Szklarska-Smialowska, N. Lukomski: Corrosion 34 (1978) 177
- 102) J.F. Rimbart, J. Pagetti, Corrosion Science 20 (1980) 189
- 103) M. Da Cunha Belo, J. Bergner, B. Rondot: Corrosion Science 21 (1981) 273
- 104) G. Scamans, P.R. Swann: Corrosion Science 18 (1978) 983
- 105) J.M. Silcock: Brit. Corr. J. 14 (1979) 206
- 106) T. Nakayama, M. Takano, Corrosion 37 (1981) 226
- 107) J.D. Harston, J.C. Scully, Corrosion 26 (1970) 387
- 108) F. Göschel, P. Neumann: Posterschau DGM-Hauptversammlung
- 109) P. Neumann: Acta Met. 22 (1974) 1155
- 110) C.L. Briant: Met. Trans. 10A (1979) 181
- 111) T.W. Mohr, A.R. Troiano, R.F. Hehemann: Corrosion 37 (1981) 199
- 112) G.T. Hahn, A.R. Rosenfield: Acta. Met. 13 (1965) 293
- 113) J.C.M. Li, R.A. Oriani, L.S. Darken: Z. f. phys. Chem. Neue Folge 49 (1966) 271

- 114) W.W. Gerberich, J. Garry, J.F. Lessar in: Proc. Conf. Effect of Hydrogen on Behaviour of Materials (A.W. Thompson, I.M. Bernstein, editors) The Met. Soc. of AIME, New York 1976
- 115) B. Stellwag: Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- 116) A.G. Guy: Introduction to Material Science, Mc Graw-Hill Series 1971
- 117) M. Takano: Trans. JIM 18 (1977) 788
- 118) A.W. Thompson: Mat. Sc. and Eng. 43 (1980) 41
- 119) H.E. Hänninen: Int. Met. Review 24 (1980) 307
- 120) B. Eremias, V.A. Maricev: Corrosion Science 20 (1980) 307
- 121) A.J. Russell, D. Tromans: Met. Trans. 10A (1979) 1229
- 122) H. Lefakis, W. Rostocker: Corrosion 30 (1977) 178
- 123) M.O. Speidel, M.V. Hyatt in: Advances in Corrosion Science and Technology, Band 2 (M.G. Fontana, R.W. Staehle, editors) Plenum Press 1972
- 124) D.P. Williams: Int. Jour. of Frac. 9 (1973) 63
- 125) J.M. West: Met. Sc. J. 7 (1973) 169
- 126) J.M. West: Met. Science 14 (1980) 534
- 127) S. Abe, M. Kojima, Y. Hosoi in: {30}
- 128) W.J. Daniels in: {30}
- 129) G.M. Gordon in: {8}
- 130) G.J. Theus in: {8}
- 131) M.J. Robinson, J.C. Scully in: {8}
- 132) H. Krauß, H. Speckhardt: Z.f. Werkstofftech. 10 (1979) 406
- 133) I.M. Austen, E.F. Walker in: {24}
- 134) F.P. Ford, M. Silverman: Corrosion 36 (1980) 597
- 135) H. Krauß, F.W. Hirth u. H. Speckhardt: Z. f. Werkstofftech. 9 (1978) 273
- 136) M. Wiegand, F.W. Hirth, R. Naumann, H. Speckhardt: Werkstoffe u. Korrosion 22 (1971) 612
- 137) K.J. Kessler, H. Kaesche: Proc. 8th Int. Cong. Met. Corr. Vol. I, Mainz 1981 (published by DECHEMA)

Herrn Prof. Dr. H. Kaesche danke ich für die Übertragung und Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Der Mechanischen Zentralwerkstatt und dem Zentralen Elektroniklabor danke ich für die vorbildliche Durchführung aller Arbeiten, insbesondere aber den Mitarbeitern, die durch ihre ständige Diskussionsbereitschaft die Fortentwicklung der einzelnen Meßmethoden ermöglichten.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften bedanken, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben.

Lebenslauf Karlheinz Jean K e s s l e r

1948	geboren am 1. Februar in Schwabach als Sohn des Textilkaufmanns Jean Kessler und seiner Ehefrau Beate, geb. Aurnhammer
1972	Heirat am 7. Juli, Ehefrau Christl, geb. Streb, Lehrerin
1976	Geburt des 1. Kindes Andreas am 13. Mai
1979	Geburt des 2. Kindes Matthias am 16. Mai
1954	Eintritt in die Volksschule in Schwabach
1958	Übertritt in das Adam-Kraft-Gymnasium Schwabach
1968	dort Abitur
Herbst 1968 bis	
Frühjahr 1970	Dienstzeit bei der Bundeswehr, Mittenwald
Sommer 1970	Industriepraktikum
Herbst 1970	Beginn des Studiums der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Frühjahr 1973	Diplom-Vorprüfung nach dem 5. Semester
Herbst 1974	Diplom-Hauptprüfung nach dem 8. Semester
Frühjahr 1975	
bis 31.11.1975	Diplomarbeit
Frühjahr 1976	Beginn der Promotion
	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffwissenschaften IV
Frühjahr 1979	Ernennung zum akademischen Rat auf Zeit

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197